EINE NEUE SYNTHESE DES 1.2-BENZ-PYRENS UND ÜBER DIE SYNTHESE DES CANCEROGEN HOCHWIRKSAMEN 6.7-METHYLEN-CHOLANTHRENS

---

von

Hans Kröger

aus Parchim/Mecklenburg

1966

1967 Nr 46

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535727_0014

EINE NEUE SYNTHESE DES 1.2-BENZ-PYRENS

UND ÜBER

DIE SYNTHESE DES CANCEROGEN HOCHWIRKSAMEN

6.7-METHYLEN-CHOLANTHRENS

Inauguraldissertation

der Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von

H a n s K r ö g e r

aus Parchim/Mecklenburg

Als Dissertation genehmigt
von der
Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 16. Februar 1966

Dekan: Universitätsprofessor Dr. E. Wirth
Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. E. Buchta
Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. H. J. Bestmann

Meinen lieben Eltern
in Dankbarkeit gewidmet

Die vorliegende Arbeit wurde ausgeführt im Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg in der Zeit vom 17. September 1962 bis zum 24. Juli 1965 mit insgesamt 6 Monaten Unterbrechung (Semesterferien).

Herrn Prof. Dr. E. Buchta, meinem verehrten Lehrer, auf dessen Anregung diese Arbeit zurückgeht, danke ich sehr herzlich für sein stets erwiesenes Interesse und für seine großzügige Unterstützung

Herrn Dipl.Chem. G. Bittner danke ich für die durchgeführten Molekulargewichtsbestimmungen

Inhaltsverzeichnis

Allgemeiner Teil	Seite
Einleitung	1
Bisherige Synthesen	3
A. Eine neue Synthese des 1.2-Benzpyrens	8
Formelübersicht	8
Darstellung der für die MICHAEL-Addition mit Vinyl-(ß-carbomethoxy-äthyl)-keton verwendeten Komponenten	11
MICHAEL-Additionen und intramolekulare STOBBE-Kondensationen	14
1.2-Benzpyren	17
UV-Absorptionsspektrum unseres 1.2-Benzpyrens	20
B. Synthese des 6.7-Methylen-cholanthrens	21
1. Synthese des Ausgangsmaterials XLIII	25
a) Darstellung der ß-[6.7.8.8a-Tetrahydro-acenaphthyl-(5)]-propionsäure nach H. DANNENBERG und D. DANNENBERG-von DRESLER	25
b) Eine neue Synthese der ß-[6.7.8.8a-Tetrahydro-acenaphthyl-(5)]-propionsäure (XXX)	27
5-Chlormethyl-6.7.8.8a-tetrahydro-acenaphthen (XXXIII)	29
c) Überführung von XXXIII in die Acenaphthencarbonsäure-(5)	32
d) 1'-Oxo-2'-hydroxymethylen-6.7.8.8a-tetrahydro-4.5-cyclopenteno-acenaphthen (XLIII)	36
2. MICHAEL-Addition und intramolekulare STOBBE-Kondensation	39
3. 1'.2'.3'.4'.4b.5.6.7.8.8a-Decahydro-3.4'-ace-1.2-benzo-fluoren-essigsäure-(5) (LVIII)	41

Seite

4. 6.7-Methylen-cholanthren 50
UV-Absorptionsspektrum des 6.7-Methylen-cholanthrens (LXI) 54

Experimenteller Teil

cis$^{4a.10a}$-9-Oxo-10-hydroxymethylen-1.2.3.4.4a-9.10.10a-octahydro-phenanthren (X) 56

trans$^{4a.10a}$-9-Oxo-10-hydroxymethylen-1.2.3.4.4a-9.10.10a-octahydro-phenanthren (XI) 57

cis$^{4a.10a}$-9-Oxo-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren-glyoxylsäure-(10)-methylester (XII) 58

cis$^{4a.10a}$-9-Oxo-10-carbomethoxy-1.2.3.4.4a.9-10.10a-octahydro-phenanthren (XIII) 59

cis$^{4a.10a}$-9-Oxo-10-carbomethoxy-10-(3-oxo-butyl)-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren (XV) 60

cis$^{4a.10a}$-9-Oxo-10-carbomethoxy-10-(3-oxo-5-carbomethoxy-pentyl)-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren (XVII) 60

trans$^{4a.10a}$-9-Oxo-10-(3-oxo-5-carbomethoxy-pentyl)-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren (XVIII) 62

cis$^{4b.8a}$-2-Oxo-4a-carbomethoxy-9.10-benzo-2.3.4-4a.4b.5.6.7.8.8a-decahydro-phenanthren-essigsäure-(1) (XIX) 62

trans$^{4b.8a}$-2-Oxo-9.10-benzo-2.3.4.4a.4b.5.6.7.8-8a-decahydro-phenanthren-essigsäure-(1) (XX) 64

Seite

cis$^{4b.8a}$-4a-Carbomethoxy-9.10-benzo-3.4.4a.4b-5.6.7.8.8a-nonahydro-phenanthren-(4'.3':1.2)-6'-oxo-1'.5'.6'-trihydro-pyridazin (XXI) 65

trans$^{4b.8a}$-9.10-Benzo-3.4.4a.4b.5.6.7.8.8a-nonahydro-phenanthren-(4'.3':1.2)-6'-oxo-1'.5'-6'-trihydro-pyridazin (XXII) 66

cis$^{6.7}$-1-Hydroxy-3-oxo-5a-carbomethoxy-6.7-tetramethylen-3.4.5.5a.6.7-hexahydro-pyren (XXIII) 67

trans$^{6.7}$-1-Hydroxy-3-oxo-6.7-tetramethylen-3.4-5.5a.6.7-hexahydro-pyren (XXIV) 67

1.2-Benzpyren (XXVI) 68

5-Chlormethyl-6.7.8.8a-tetrahydro-acenaphthen (XXXIII) 71

3.5-Bis-chlormethyl-6.7.8.8a-tetrahydro-acenaphthen (XXXIV) 72

[6.7.8.8a-Tetrahydro-acenaphthyl-methyl-(5)]-malonsäure-diäthylester (XXXV) 73

[6.7.8.8a-Tetrahydro-acenaphthyl-methyl-(5)]-malonsäure (XXXVI) 74

ß-[6.7.8.8a-Tetrahydro-acenaphthyl-(5)]-propionsäure (XXX) 74

6.7.8.8a-Tetrahydro-acenaphthen-aldehyd-(5) (XXXVII) 75

6.7.8.8a-Tetrahydro-acenaphthen-carbonsäure-(5) (XXXVIII) 76

Acenaphthen-carbonsäure-(5)-methylester (XL) 77

Acenaphthen-carbonsäure-(5) (XLI) 78

Seite

1'-Oxo-4.5-cyclopenteno-6.7.8.8a-tetrahydro-acenaphthen (XLII) 79

1'-Oxo-2'-(3-oxo-5-carbomethoxy-pentyl)-6.7-8.8a-tetrahydro-4.5-cyclopenteno-acenaphthen (XLIV) 81

6-Oxo-1'.2'.3'.4'.6.7.8.8a-octahydro-3.4'-ace-1.2-benzo-fluoren-essigsäure-(5) (XLV) 82

1'.2'.3'.4'.7.8.8a-Heptahydro-3.4'-ace-1.2-benzo-fluoren-(4".3":5.6)-6"-oxo-1".5".6"-trihydro-pyridazin (XLVI) 83

6-Oxo-1'.2'.3'.4'.6.7.8.8a-octahydro-3.4'-ace-1.2-benzo-fluoren-essigsäure-(5)-äthylester (IL) 84

6-Oxo-1'.2'.3'.4'.6.7.8.8a-octahydro-3.4'-ace-1.2-benzo-fluoren-essigsäure-(5)-äthylester-äthylendithio-ketal (L) 85

6-Oxo-1'.2'.3'.4'.6.7.8.8a-octahydro-3.4'-ace-1.2-benzo-fluoren-essigsäure-(5)-methylester (LI) 85

6-Oxo-1'.2'.3'.4'.6.7.8.8a-octahydro-3.4'-ace-1.2-benzo-fluoren-essigsäure-(5)-methylester-äthylendithio-ketal (LII) 86

1'.2'.3'.4'.6.7.8.8a-Octahydro-3.4'-ace-1.2-benzo-fluoren-essigsäure-(5)-methylester (LIII) 87

1'.2'.3'.4'.6.7.8.8a-Octahydro-3.4'-ace-1.2-benzo-fluoren-essigsäure-(5) (LIV) 88

6-Oxo-1'.2'.3'.4'.6.7.8.8a-octahydro-3.4'-ace-1.2-benzo-fluoren-essigsäure-(5)-äthylendithio-ketal (LVII) 89

Seite

1'.2'.3'.4'.4b.5.6.7.8.8a-Decahydro-3.4'-ace-1.2-benzo-fluoren-essigsäure-(5) (LVIII) 89

12-Oxo-2a.3.4.5.6b.7.8.9.10.10a.11.12-dodekahydro-6.7-methylen-cholanthren (LIX) 91

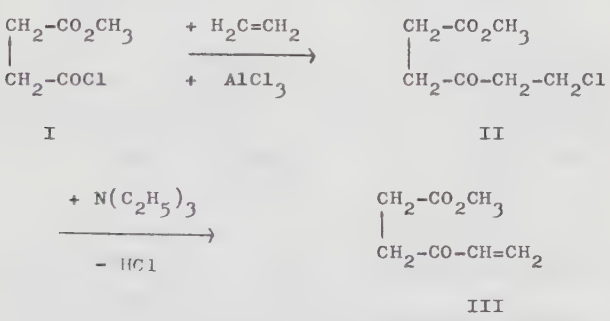
2a.3.4.5.6b.7.8.9.10.10a.11.12-Dodekahydro-6.7-methylen-cholanthren (LX) 92

6.7-Methylen-cholanthren (LXI) 93

A L L G E M E I N E R T E I L

Einleitung

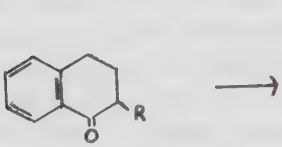
E. BUCHTA und W. BAYER[1a] fanden vor einigen Jahren ein neues Aufbauprinzip für kondensierte aromatische Kohlenwasserstoffe. Sie bedienten sich dabei des von ihnen leicht zugänglich gemachten Vinyl-(ß-carbomethoxy-äthyl)-ketons (III), das durch Anlagerung von Äthylen an den $AlCl_3$-Komplex des Bernsteinsäure-methylester-chlorids (I) und Abspaltung von HCl mittels Triäthylamin aus dem entstandenen 1-Chlor-5-carbomethoxy-pentanon-(3) (II) dargestellt wird.



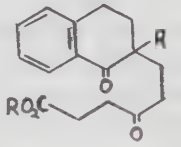
Durch MICHAEL-Addition cyclischer ß-Dicarbonyl-Verbindungen wie ß-Oxo-carbonsäureester (IVa) oder ß-Oxo-aldehyde (IVb) an III gelangt man zu Dioxo-monocarbonsäureestern (Va), wobei die Formylgruppe als Natriumformiat abgespalten wird, oder zu Dioxo-dicarbonsäureestern (Vb).

1a) Dissertation W. Bayer, Univ. Erlangen 1958; Naturwissenschaften 45, 440 (1958).

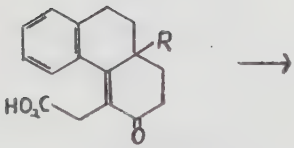
Beide können zwei aufeinanderfolgenden Ringschlüssen unterworfen werden. Der erste findet im alkalischen Milieu statt und ist eine intramolekulare STOBBE-Kondensation. Man erhält eine ß.γ-ungesättigte γ-Oxocarbonsäure (VIa). Dagegen bleibt bei Substanzen wie Vb die CO_2R-Gruppe erhalten (VIb).



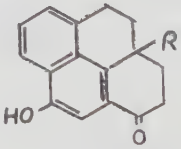
IVa: R= CO_2R
IVb: R= CHO



Va: R= H
Vb: R= CO_2R



VIa: R= H
VIb: R= CO_2R



VIIa: R= H
VIIb: R= CO_2R

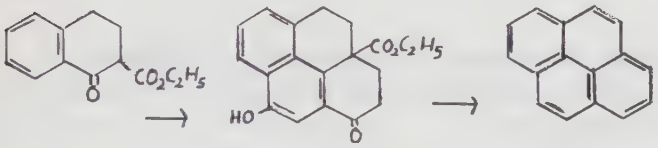
Der zweite Ringschluß wird mit wasserfreier Flußsäure durchgeführt. Dabei entstehen Ketophenole (VII), die dann in polycyclische Kohlenwasserstoffe übergeführt werden.

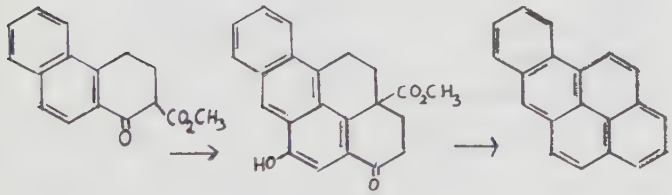
Es gelingt also, in wenigen Stufen zu kondensierten Ringsystemen zu gelangen, die zwei Ringe mehr enthalten als die zur MICHAEL-Addition verwendete ß-Dicarbonyl-Verbindung.

Die vielseitige Anwendbarkeit dieses Aufbauprinzips ist inzwischen an zahlreichen Beispielen unter Beweis gestellt.

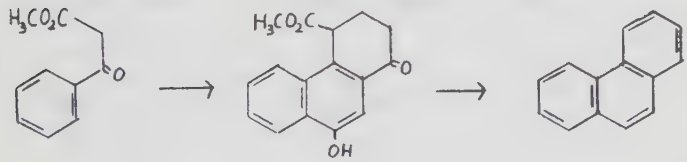
Bisherige Synthesen

W. BAYER[1a] gelangte vom 2-Carbäthoxy-tetralon-(1) und 1-Oxo-2-carbomethoxy-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren zum Pyren bzw. 3.4-Benzpyren.



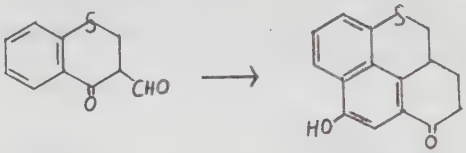


P. HOFFMANN[1b] synthetisierte ausgehend vom Benzoyl-essigsäure-methylester das Phenanthren.



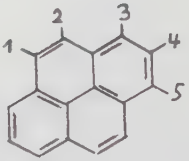
1b) Dissertation P. Hoffmann, Univ. Erlangen 1958

W. KRÜGER[1c] kam vom 4-Oxo-3-formyl-thiochroman zu 1-Thia-pyren-Derivaten.

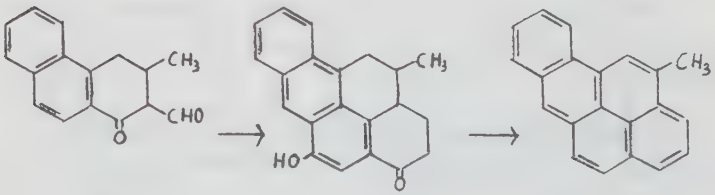


S. SCHELER[1d] führte entsprechend substituierte α-Tetralon-Derivate in verschiedene Mono-, Di-, und Tri-methyl-pyrene über.

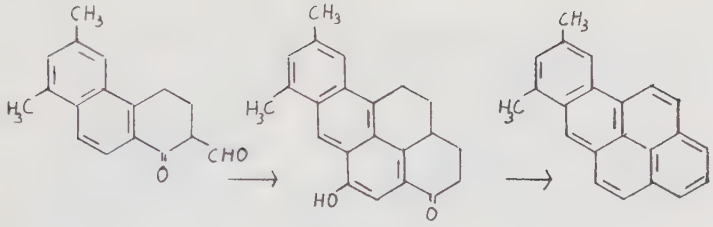
1-Methyl-pyren
3-Methyl-pyren
2.5-Di-methyl-pyren
3.4-Di-methyl-pyren
2.4.5-Tri-methyl-pyren
2.3.5-Tri-methyl-pyren



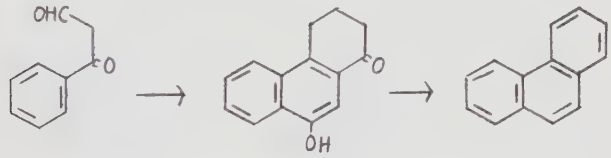
S. BUCHHOLZ[1e] konnte aus entsprechend substituierten Phenanthren-Derivaten 1-Methyl-3.4-benzpyren und 2'.4'-Dimethyl-3.4-benzpyren darstellen.



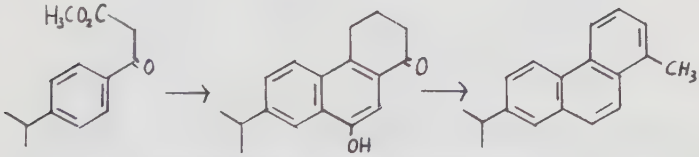
1c) Diplomarbeit W. Krüger, Univ. Erlangen-Nürnberg 1960.
1d) Dissertation S. Scheler, Univ. Erlangen-Nürnberg 1960.
1e) Dissertation S. Buchholz, Univ. Erlangen-Nürnberg 1961; Liebigs Ann.Chem. 688, 40 (1965).



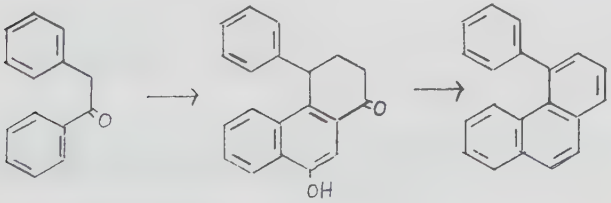
R. ZÖLLNER[1f] gelang u.a. vom Benzoyl-acetaldehyd aus die Darstellung des Phenanthrens und verschiedener Phenanthrol-(9)-Derivate.



Mit p-Isopropyl-benzoyl-essigsäuremethylester kam er zum Reten,

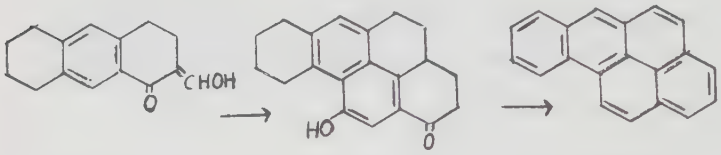


vom Desoxybenzoin zum 4-Phenyl-phenanthren

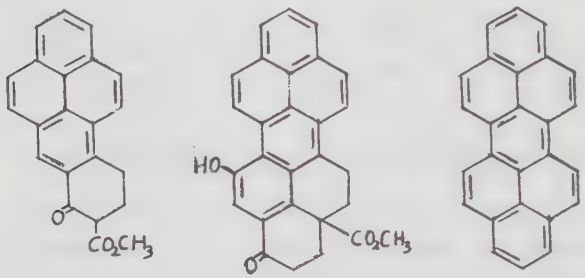


1f) Dissertation R. Zöllner, Univ. Erlangen-Nürnberg 1961.

und vom 1-Oxo-2-hydroxymethylen-1.2.3.4.5.6.7.8-octahydro-anthracen zum 3.4-Benzpyren.



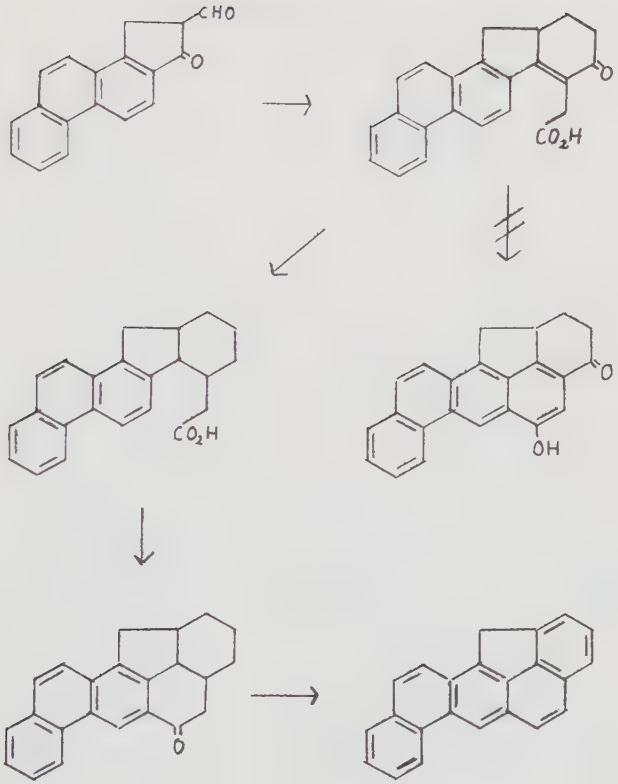
P. VINCKE[1g] erhielt aus 4'-Oxo-3'-carbomethoxy-1'.2'.3'.4'-tetrahydro-3.4-benzpyren Peropyren.



Zu einer unwesentlichen Abänderung dieses Aufbauprinzips ist man gezwungen durch die Unmöglichkeit, den Ringschluß der ß.γ-ungesättigten γ-Oxo-carbonsäure (VIa) zum entsprechenden Ketophenol (VIIa) zu erreichen, wenn der die zur MICHAEL-Addition an III benötigte ß-Dicarbonylgruppierung tragende Ring ein 5-Ring ist, wie E. BUCHTA und H. KRÄTZER[1h] bei ihrer Synthese des 1'.9-Methylen-1.2;5.6-dibenz-anthracens zeigten.

1g) Dissertation P. Vincke, Univ. Erlangen-Nürnberg 1964; Chem.Ber. 98, 208 (1965).

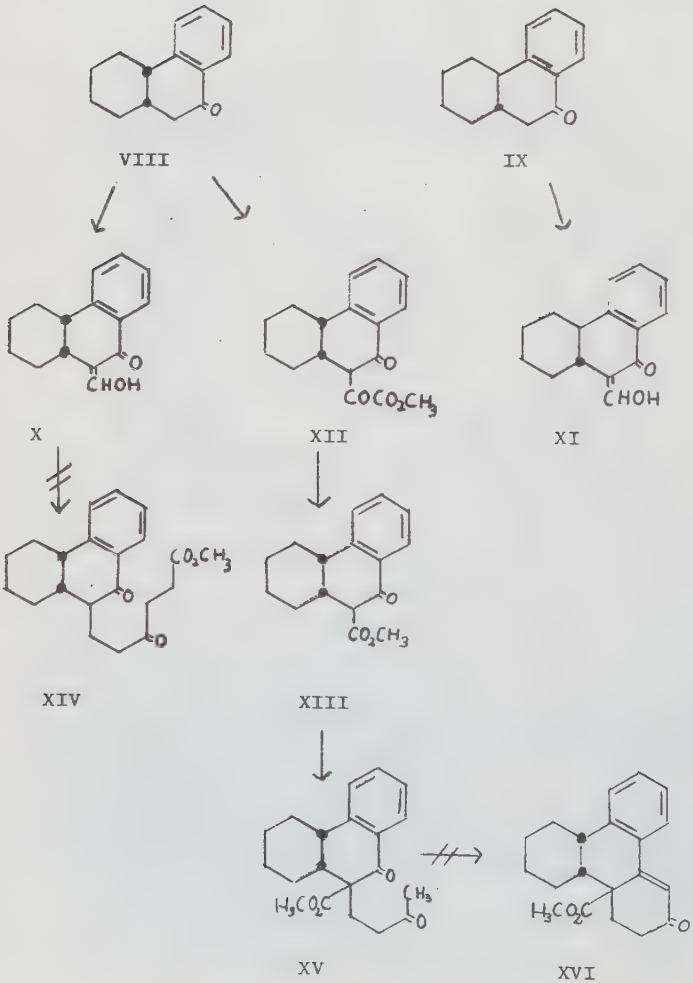
1h) Dissertation H. Krätzer, Univ. Erlangen-Nürnberg 1963; Chem.Ber. 96, 2093 (1963).

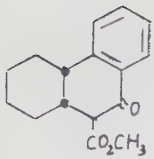


Ein weiteres Beispiel für diese Beobachtung ist der nicht gelungene Ringschluß der in der vorliegenden Arbeit dargestellten Säure XLV zu XLVII (S. 42). Nach Eliminierung der ß.γ-ständigen Doppelbindung und der γ-ständigen CO-Gruppe von XLV geht jedoch die Angliederung des zweiten Ringes mit Hilfe von wasserfreier Flußsäure glatt vonstatten.

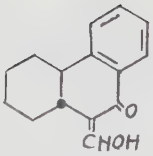
A. EINE NEUE SYNTHESE DES 1.2-BENZPYRENS

Formelübersicht

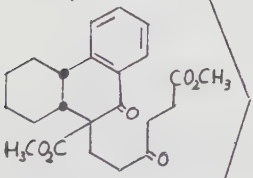




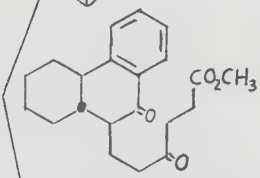
XIII



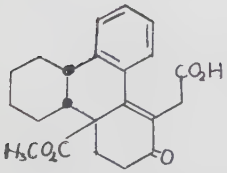
XI



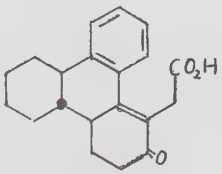
XVII



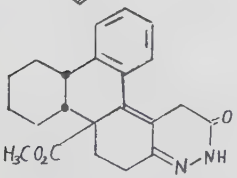
XVIII



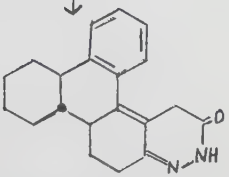
XIX



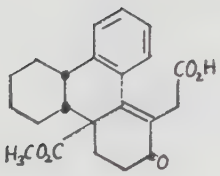
XX



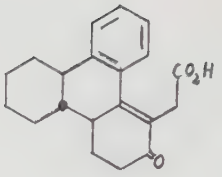
XXI



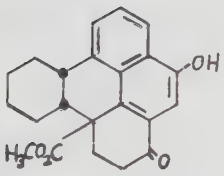
XXII



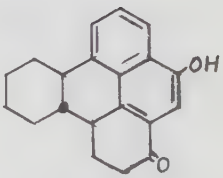
XIX



XX

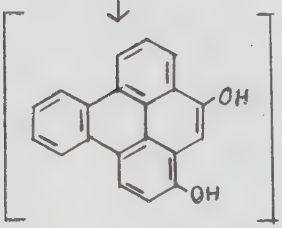


XXIII

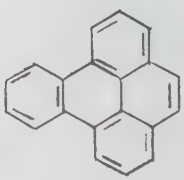


XXIV

27-proz. Pd/Kohle



XXV

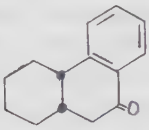


XXVI

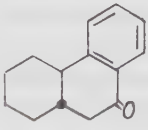
Zinkstaub-Destillation

Darstellung der für die MICHAEL-Addition mit Vinyl-(ß-carbomethoxy-äthyl)-keton verwendeten Komponenten

Für unsere Synthese des 1.2-Benzpyrens (XXVI) gingen wir aus vom 9-Oxo-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren, das in der cis-Form (VIII) und der trans-Form (IX) existiert.



VIII flüssig



IX Schmp. 96°

Zur Darstellung des cis-Ketons arbeiteten wir nach einer Vorschrift von I. G. MURPHY[2], während das trans-Keton nach F. WINTERNITZ, M. MOUSSERON und G. ROUZIER[3] erhalten wurde. Weitere Synthesen dieser Ketone werden beschrieben von I. W. COOK, C. L. HEWETT und C. A. LAWRENCE[4], G. BLUMENFELD[5], C. D. GUTSCHE und W. S. JOHNSON[6], E. B. CARTON[7], C. BUCHANAN und A. C. RITCHIE[8], E. BUCHTA und H. ZIENER[9], D. D. PHILLIPS und D. N. CHATTERJEE[10].

Als Komponente für die MICHAEL-Addition an III erschien uns zunächst das cis$^{4a.10a}$-9-Oxo-10-hydroxymethylen-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren (X) geeigneter

---

2) J.org.Chemistry 26, 3104 (1961).
3) Bull.Soc.chim.France 1954, 316.
4) J.chem.Soc. [London] 1936, 71.
5) Ber.dtsch.chem.Ges. 74, 525 (1941).
6) J.Amer.chem.Soc. 68, 2239 (1946).
7) J.Amer.chem.Soc. 74, 5126 (1952).
8) J.chem.Soc. [London] 1954, 4523.
9) Liebigs Ann.Chem. 601, 155 (1956).
10) J.Amer.chem.Soc. 80, 1360 (1958).

als das cis$^{4a.10a}$-9-Oxo-10-carbomethoxy-1.2.3.4.4a.9.10-10a-octahydro-phenanthren (XIII), da ersteres einfacher darzustellen ist. Um zu X zu gelangen, unterwarfen wir VIII einer Kondensation mit Ameisensäureäthylester in absol. Benzol unter Verwendung von käuflichem Natriummethylat. Wir arbeiteten zunächst analog einer Vorschrift von R. B. TURNER, D. E. NETTLETON und R. FEREBEE[11] und erhielten X in einer Ausbeute von 70 %. Als wir die Reaktionsbedingungen änderten und statt unter Eiskühlung bei Raumtemperatur arbeiteten sowie ein Molverhältnis Keton : Natriummethylat : Ameisensäureäthylester = 1 : 2 : 3 verwendeten, konnten wir die Ausbeute auf 90,5 % steigern, bezogen auf einmal aus Petroläther umkristallisiertes Produkt. Versuche mit Methanol oder Benzol/Methanol-Gemischen als Lösungsmittel ergaben niedrigere Ausbeuten. Das in schwachgelben Kristallen erhaltene X schmilzt bei 46 - 47° und gibt eine dunkelgrüne $FeCl_3$-Reaktion.

Unter den gleichen Reaktionsbedingungen erhielten wir aus IX das trans$^{4a.10a}$-9-Oxo-10-hydroxymethylen-1.2.3.4-4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren (XI) in 84-proz. Ausbeute als farblose Nadeln vom Schmp. 94 - 95°. Interessant ist, dass XI im Gegensatz zu X eine kardinalrote $FeCl_3$-Reaktion zeigt.

Zur Darstellung des cis$^{4a.10a}$-9-Oxo-10-carbomethoxy-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthrens (XIII) führten wir VIII durch Kondensation mit Oxalsäuredimethylester in den cis$^{4a.10a}$-9-Oxo-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren-glyoxylsäure-(10)-methylester (XII) über, der durch Decarbonylierung XIII ergibt.

Die Oxalesterkondensation führten wir durch in absol. Benzol als Lösungsmittel und unter Anwendung von käuflichem Natriummethylat. Auch hier wurde, wie bei der

---

11) J.Amer.chem.Soc. 78, 5923 (1956).

Darstellung von X und XI bei Raumtemperatur gearbeitet mit einem Molverhältnis Keton : Natriummethylat : Oxalsäuredimethylester = 1 : 2 : 3. So erhielten wir XII in einer Ausbeute von 78 % - bezogen auf einmal aus Methanol umkristallisiertes Produkt - in gelben Kristallen vom Schmp. 76.5 - 78°.

Die zur Überführung von XII in XIII erforderliche Decarbonylierung bereitete anfangs erhebliche Schwierigkeiten. Versuchten wir, die Reaktion unter den üblichen Bedingungen - Zusatz der halben Gewichtsmenge Weichglaspulver und Erhitzen des Gemisches auf 160 - 180° bis zur Beendigung der Kohlenmonoxid-Entwicklung - durchzuführen, so konnten wir aus dem schwarzbraunen Schmelzkuchen XIII in einer Ausbeute von höchstens 38 % isolieren.

Auch der Zusatz von Borsäure zum Weichglaspulver und Arbeiten in Phenanthren als Lösungsmittel unter Rühren brachte keine Ausbeuteverbesserung.

Die Decarbonylierung gelang schliesslich sehr gut beim Arbeiten im Wasserstrahlvakuum am Rotationsverdampfer schon bei einer Ölbadtemperatur von 120 - 130°. Unter diesen Bedingungen ist die Reaktion bereits nach 45 Min. beendet. Wir erhielten XIII in einer Ausbeute von 87 % - bezogen auf einmal aus Methanol umkristallisiertes Produkt - in farblosen Kristallen vom Schmp. 103 - 105°, die eine olivgrüne $FeCl_3$-Reaktion zeigen.

Die Ausbeutesteigerung dürfte auf die rasche Entfernung des abgespaltenen Kohlenmonoxids von der Oberfläche des Glaspulvers durch das angelegte Vakuum, auf die durch das dauernde Drehen des Kolbens erfolgende Durchmischung und schliesslich auf geringere Verharzung der Substanzen infolge der wesentlich niedrigeren Reaktionstemperatur und kürzeren Reaktionsdauer zurückzuführen sein.

MICHAEL-Additionen und intramolekulare STOBBE-Kondensationen

Unsere Versuche, über das MICHAEL-Addukt von X an Vinyl-(ß-carbomethoxy-äthyl)-keton (III) zum 1.2-Benzpyren zu kommen, schlugen fehl. Wir konnten XIV nicht isolieren, obwohl wir die Reaktionsbedingungen variierten. Wir versuchten die Addition mit Triäthylamin und mit Natriummethylat als Katalysatoren und wechselten die Mengenverhältnisse von X und III. Nach der Aufarbeitung erhielten wir immer eine bei Raumtemperatur zähe, glasige Masse, die nicht zur Kristallisation zu bringen war. Bei Destillationsversuchen im Hochvakuum verharzte die Substanz. Deshalb verzichteten wir auf die Isolierung des Addukts und versuchten, das Rohprodukt der intramolekularen STOBBE-Kondensation zu unterwerfen. Wir konnten aber auch so die erwartete γ-Oxo-säure nicht fassen. Die bei der Darstellung von XIX und XX mit Erfolg angewandte Methode der in einer Stufe durchgeführten MICHAEL-Addition und intramolekularen STOBBE-Kondensation brachte ebenfalls kein Ergebnis.

Die Adduktbildung mit III in der cis-Reihe gelingt jedoch, wenn an Stelle von X der ß-Oxo-ester XIII eingesetzt wird. Bei Anwendung eines geringen Überschusses von XIII gegenüber III mit Natriummethylat als Katalysator konnten wir das cis$^{4a.10a}$-9-Oxo-10-carbomethoxy-10-(3-oxo-5-carbomethoxy-pentyl)-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren (XVII) in 43-proz. Ausbeute in farblosen Kristallen vom Schmp. 79 - 81° isolieren.

Uns interessierte nun, wie sich das trans-Isomere XI verhält. Wir versuchten die Addition zunächst mit Triäthylamin als Katalysator und liessen das Gemisch der beiden Komponenten in Dioxan 3 Tage bei Raumtemperatur stehen. Nach der Aufarbeitung konnten 67 % des eingesetzten

XI zurückgewonnen werden. Erfolg hatten wir mit Natriummethylat als Katalysator (Ausbeute 72 %). Das farblose trans$^{4a.10a}$-9-Oxo-10-(3-oxo-5-carbomethoxy-pentyl)-1.2-3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren (XVIII) schmilzt bei 97 - 98°.

Die zur cis$^{4b.8a}$-2-Oxo-4a-carbomethoxy-9.10-benzo-2.3.4.4a.4b.5.6.7.8.8a-decahydro-phenanthren-essigsäure-(1) (XIX) führende intramolekulare STOBBE-Kondensation verlief glatt. Wir erreichten sie durch Zugabe einer Lösung von überschüssigem Natriummethylat in absol. Methanol zu einer Lösung von XVII in einem Gemisch aus absol. Benzol/absol. Methanol (1 : 1). Nach 2tägigem Stehenlassen erhielten wir XIX in farblosen Kristallen vom Schmp. 219 - 221° (Ausbeute 73 %).

Wir verbesserten die Gesamtausbeute an XIX, indem wir nach der MICHAEL-Addition nicht aufarbeiteten, sondern durch Zugabe eines Überschusses an Natriummethylat sofort die intramolekulare STOBBE-Kondensation durchführten. So konnten wir XIX in einer Gesamtausbeute von 67 % (bezogen auf XIII) in farblosen Kristallen vom Schmp. 219 - 221° erhalten. Der Mischschmp. mit der aus XVII erhaltenen Säure zeigte keine Depression.

Die Kondensation von XIX mit 80-proz. Hydrazinhydrat liefert das cis$^{4b.8a}$-4a-Carbomethoxy-9.10-benzo-3.4.4a.4b-5.6.7.8.8a-nonahydro-phenanthren-(4'.3':1.2)-6'-oxo-1'-5'.6'-trihydro-pyridazin (XXI). Wir erhielten es in 92 - proz. Ausbeute als farblose Kristalle vom Schmp. 241 - 243°.

Durch Addition von XIII an frisch destilliertes Methylvinyl-keton unter der Katalyse von Natriummethylat entstand das cis$^{4a.10a}$-9-Oxo-10-carbomethoxy-10-(3-oxo-butyl)-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren (XV) in farblosen

Kristallen vom Schmp. 117 - 118° (Ausbeute 72 %).

Wir hatten gehofft, durch Cyclisierung von XV zum Triphenylen-Derivat XVI zu gelangen. Mit 20-proz. Salzsäure, mit Gemischen aus 3-proz. wässr. KOH und Dioxan oder 10-proz. wässr. KOH und Dioxan sowie einem Gemisch aus Eisessig und konz. Salzsäure konnten wir aus den schmierigen schwarzvioletten Reaktionsprodukten keine kristalline Substanz isolieren.

Im Gegensatz zur Überführung von XVII in XIX gelang es uns nicht, die STOBBE-Kondensation von XVIII zu XX mit Erfolg durchzuführen. Auch nach zweimaligem Umfällen aus Na_2CO_3-Lösung konnten die anfallenden dunkelbraunen, zähen Harze nicht zur Kristallisation gebracht werden. Selbst durch Animpfen und Anreiben mit der auf die nachfolgend beschriebene Weise erhaltenen Säure XX in verschiedenen Lösungsmitteln konnte kein kristallines Produkt erhalten werden.

Wir erhielten - wenn auch nur in 18-proz. Ausbeute - die trans$^{4b.8a}$-2-Oxo-9.10-benzo-2.3.4.4a.4b.5.6.7.8.8a-decahydro-phenanthren-essigsäure-(1) (XX), indem wir nach der MICHAEL-Addition nicht aufarbeiteten, sondern nach 10 Min. einen Überschuß an Natriummethylat in absol. Methanol zugaben, 1 Stde. stehenliessen und dann sofort aufarbeiteten. Die erhaltene braune Masse scheidet nach einigen Tagen aus der methanol. Lösung einen feinkörnigen, farblosen Bodensatz ab, der aus Eisessig umkristallisiert wird; farblose Kristalle vom Schmp. 241 - 243°.

Die Kondensation von XX mit 80-proz. Hydrazinhydrat in äthanol. Lösung ergibt das trans$^{4b.8a}$-9.10-Benzo-3.4.4a-4b.5.6.7.8.8a-nonahydro-(4'.3':1.2)-6'-oxo-1'.5'.6'-trihydro-pyridazin (XXII); farblose Kristalle vom Schmp. 232 - 235° (Ausbeute 78 %).

1.2-Benzpyren

Die nächste Stufe auf dem Weg zum 1.2-Benzpyren (XXVI) ist die Cyclisierung von XIX zum cis$^{6.7}$-1-Hydroxy-3-oxo-5a-carbomethoxy-6.7-tetramethylen-3.4.5.5a.6.7-hexahydropyren (XXIII). Sie gelingt mit wasserfreier Flussäure in einer Ausbeute von 78 %, bezogen auf einmal aus Dioxan/N-Methyl-pyrrolidon (10 : 1) umkristallisiertes XXIII. Wir kristallisierten zunächst aus o-Dichlorbenzol um und erhielten orangefarbene Kristalle vom Schmp. 270 - 273°. Aber die Analyse ergab 2 mal einen um 1.2 % zu niedrigen C-Wert. Auf der Suche nach einem Lösungsmittel mit niedrigerem Siedepunkt erwies sich dann das Gemisch Dioxan/N-Methyl-pyrrolidon (10 : 1) als ideal. Man erhält grüngelbe Kristalle, die bei 272 - 273° (Zers.) schmelzen.

Der Ringschluss von XX zum 1.2-Benzpyren-Ringsystem geht ebenfalls glatt vonstatten. Das in 82-proz. Ausbeute anfallende, graugrüne Rohprodukt mit dem Schmp.-Intervall 324 - 333° läßt sich nur schlecht umkristallisieren. Die aus viel Eisessig oder viel Dioxan umgelösten Produkte ergaben bei der Analyse auch hier zunächst zu niedrige C-Werte. Aus einer Mischung Eisessig/N-Methyl-pyrrolidon (4 : 1) erhält man jedoch das analysenreine trans$^{6.7}$-1-Hydroxy-3-oxo-6.7-tetramethylen-3.4.5.5a.6.7-hexahydropyren (XXIV) in feinen, dunkelgelben Nadeln vom Schmp. 362 - 365° (Zers.).

Die Überführung von XXIII in 1.2-Benzpyren (XXVI) wollten wir zunächst durch Zinkstaubschmelze nach E. CLAR[12] erreichen. Bei zwei Versuchen mit Reaktionstemperaturen von 280° und 330° erhielten wir zwar nach der Aufarbeitung

---

12) Ber.dtsch.chem.Ges. 72, 1645 (1939).

farblose Kristalle, die in Benzol leicht löslich waren, deren Schmelzpunkt aber - auch nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Äthanol/Benzol(4 : 1) - um über 10° tiefer lag als der für das 1.2-Benzpyren angegebene.

Dann versuchten wir, durch die für ähnliche Substanzen schon bewährte Zinkstaub-Destillation [1a-g] zum Ziel zu gelangen. Aber auch hier erhielten wir nur ein Produkt, das die gleichen Eigenschaften wie das bei der Zinkstaub-Schmelze erhaltene aufwies.

Da wir annahmen, daß es sich hierbei um ein partiell hydriertes XXVI handeln müßte, versuchten wir, den erhaltenen Kohlenwasserstoff mit 27-proz. Pd/Kohle zu dehydrieren. Wenn wir aber die erforderliche Reaktionstemperatur von 300° erreichten, war die Substanz schon im Kolben hochsublimiert. Wir spülten nun die Substanz mit Benzol herunter, zogen das Lösungsmittel ab und tauchten den Reaktionskolben in das bereits auf 300° angeheizte Salzbad. Diese Operation wiederholten wir noch 2 mal in der Hoffnung, daß trotz der Leichtflüchtigkeit der Substanz jedes Mal wenigstens ein Teil dehydriert würde. Nach der Aufarbeitung konnte jedoch kein 1.2-Benzpyren isoliert werden. Wir erhielten zu 66 % das Ausgangsmaterial zurück.

Ein Versuch, durch Dehydrierung mit Schwefel zum Ziel zu gelangen, schlug fehl. Aus dem schwarzbraunen Schmelzkuchen konnte keine kristallisierbare Substanz - auch kein Ausgangsmaterial - erhalten werden.

Da wir auf diesen Wegen nicht zum Endprodukt kamen und wir annehmen mußten, daß bei der Zinkstaubschmelze und der Zinkstaub-Destillation zwar die sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen entfernt werden, aber eine vollständige Dehydrierung dabei nicht erfolgt und auch mit den oben erwähnten Methoden nicht zu erreichen ist, wollten

wir zunächst XXIII einer Dehydrierung mit Pd/Kohle unterwerfen und das zu erwartende 5.7-Dihydroxy-1.2-benzpyren (XXV) durch Zinkstaub-Destillation in 1.2-Benzpyren überführen.

Wir mischten XXIII mit 15 % der Gewichtsmenge 27-proz. Pd/Kohle und erhitzten 3 1/2 Stdn. im Salzbad auf 305 - 310°. Dabei sublimierte eine gelbe Substanz in den oberen Teil des Kolbens und in das aufgesetzte Steigrohr. Nach Beendigung der Reaktion lösten wir sie mit Benzol heraus, engten die gelbbraune Lösung ein und chromatographierten an einer basischen Aluminiumoxid-Säule (WOELM; Aktivitätsstufe I). Aus dem nun farblosen Eluat erhielten wir nach dem Abziehen des Benzols 95 mg farblose Kristalle mit dem Rohschmp. 174 - 176°. Nach 2maligem Umkristallisieren liegt der Schmp. bei 175 - 178°; das rotbraune Pikrat schmilzt bei 228 - 229°.

Diese überraschende Bildung des 1.2-Benzpyrens bei der Dehydrierung von XXIII mit Pd/Kohle kann so erklärt werden, daß der sich bildende Wasserstoff die Keto-Gruppe zur sekundären Alkohol-Gruppe reduziert, die dann bei der hohen Reaktionstemperatur unter Wasserabspaltung eliminiert wird, und gleichzeitig die phenolische OH-Gruppe heraushydriert wird.

Aus dem Rückstand der Dehydrierung von XXIII (wahrscheinlich XXV) wurde dann durch Zinkstaub-Destillation ebenfalls der Kohlenwasserstoff erhalten. Der Schmp. der analysenreinen Substanz war 174.5 - 178°. Der Mischschmp. mit obigem XXVI zeigte keine Depression.

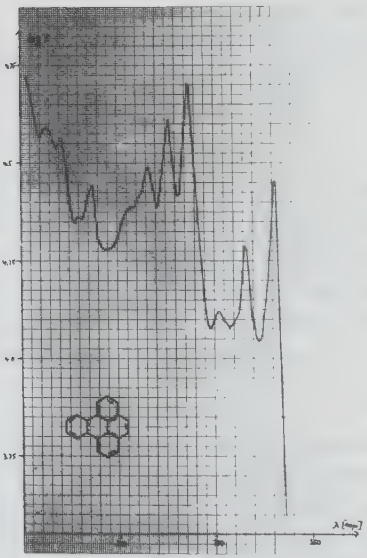
Das UV-Absorptionsspektrum unseres 1.2-Benzpyrens stimmt in den charakteristischen Banden gut überein mit dem von E. CLAR[13] veröffentlichten.

---

13) Ber.dtsch.chem.Ges. 76, 609 (1943).

UV-Absorptionsspektrum unseres 1.2-Benzpyrens

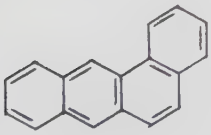
Das Spektrum wurde aufgenommen mit dem BECKMANN-DB-Spectralphotometer in einer Schichtdicke von 1 cm einer 0.0005-proz. Lösung in Äthanol. Die Absorptionsmaxima (in Klammern die von E. CLAR[13]) liegen bei 203; 213; 221; 237 (237); 257 (257); 266 (267); 277 (278); 287 (289); 302 (304); 316 (316.5); 331 (331.5) mμ.



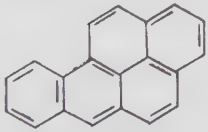
B. SYNTHESE DES 6.7-METHYLEN-CHOLANTHRENS

Nach dem ersten Hinweis durch P. POTT[14] vor 191 Jahren auf den bei Schornsteinfegern gehäuft auftretenden Scrotalkrebs und der in der zweiten Hälfte des letzten Jahrhunderts folgenden Erkenntnis eines Zusammenhanges zwischen dem Steinkohlenteer und den bei Teerarbeitern zu beobachtenden Krebserkrankungen - wofür R. VOLKMANN[15] den Begriff "Teerkrebs" prägte - gelang 1915 K. YAMAGIWA und K. ICHIKAWA[16] die erste experimentelle chemische Cancerogenese an Kaninchen durch Bepinseln der Haut mit einer bestimmten Teerfraktion.

1933 wurden dann die ersten reinen cancerogenen Substanzen - 1.2-Benzanthracen (1) und 3.4-Benzpyren (2) - von I. W. COOK, C. L. HEWETT und I. HIEGER[17] aus dem Steinkohlenteer isoliert. Die Konstitutionsaufklärung des letzteren erfolgte kurz darauf durch Synthese[18].



(1)



(2)

---

14) Chirurgical observations relative to the cancer of scrotum, Hawes and others, London 1775.

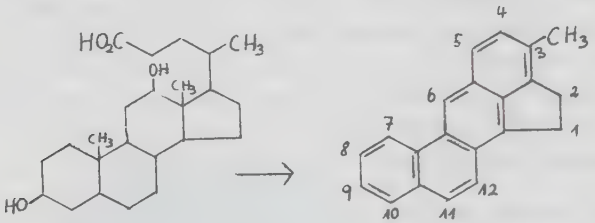
15) Beitr.Chir. 1875, 370.

16) Mitteilg.med.Fakult.Kais.Univ.Tokyo 15, 295 (1915).

17) J.chem.Soc. [London] 1933, 396.

18) I. W. Cook und C. L. Hewett, J.chem.Soc. [London] 1933, 398.

Einen weiteren wichtigen Beitrag zum Problem der chemischen Cancerogenese leisteten I. W. COOK und G. A. D. HASLEWOOD[19], als sie erkannten, daß 3-Methyl-cholanthren (4), das sie[20] und gleichzeitig H. WIELAND und E. DANE[21] über mehrere Zwischenstufen aus der Deshydroxy-cholsäure (3) erhielten, neben dem 3.4-Benzpyren (2) einer der stärksten cancerogenen Kohlenwasserstoffe ist.



(3) (4)

Die Aktivität des stark wirksamen Cholanthrens wird durch Methyl-Substitution in 3-Stellung erheblich gesteigert. Dagegen gleichen die cancerogenen Eigenschaften des 4-Methyl-cholanthrens denen des nicht substituierten Kohlenwasserstoffs[22].

Substituiert man Cholanthren in 5.6-Stellung durch eine Ace-Gruppierung, so erhält man F-Norsteranthren. Von diesem Kohlenwasserstoff leitet sich das 3.6.6-Trimethyl-F-norsteranthren (6) ab, auf dessen Bildung aus Cholesterin (5

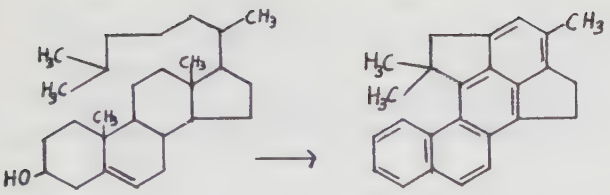
---

19) J.chem.Soc. [London] 1934, 428.

20) Chem. and Ind. 38, 758 (1933).

21) Hoppe-Seyler's Z.physiol.Chem. 219, 240 (1933).

22) Ng. Ph. Buu-Hoi in K. F. Bauer, Medizinische Grundlagenforschung Bd. II, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1959.



(5) (6)

als Folge eines fehlgeleiteten Stoffwechsels E. BUCHTA und D. KIESSLING[23] vor einigen Jahren hingewiesen haben. Für beide Kohlenwasserstoffe haben die Autoren eine hohe cancerogene Aktivität vorausgesagt, was im Falle des von ihnen später synthetisierten[24] und im Tierversuch[25] geprüften F-Norsteranthrens eingetroffen ist.

Da uns interessierte, wie sich die Substitution des Cholanthrens durch die Methylen-Gruppe in 6.7-Stellung auf die cancerogene Wirksamkeit auswirkt, haben wir diesen Kohlenwasserstoff synthetisiert und ihn am 19. Mai 1965 an das SLOAN-KETTERING Institute for Cancer Research in New York zur Prüfung an Mäusen geschickt.[25a]

---

23) Naturwissenschaften 48, 302 (1961).

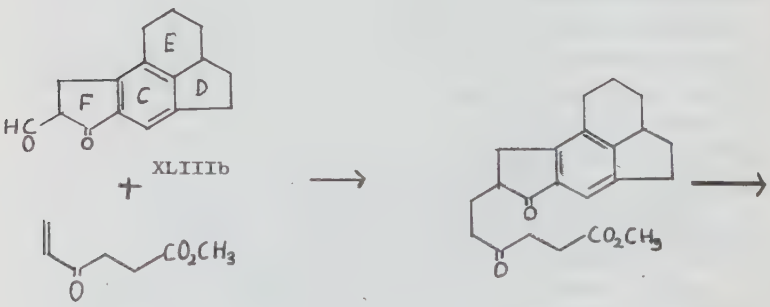
24) Dissertation D. Kiessling, Univ. Erlangen-Nürnberg 1962; Naturwissenschaften 49, 280 (1962).

25) A. Lacassagne, E. Buchta, F. Zajdela, N. P. Buu-Hoi und D. Kiessling, Nature [London] 200, 183 (1963).

25a) Laut brieflicher Mitteilung vom 22. Dezember 1965 an Herrn Prof. Dr. E. Buchta ist das 6.7-Methylencholanthren beim Pinselungstest an weiblichen Mäusen ebenso wirksam wie 3-Methyl-cholanthren und 3.4-Benzpyren.

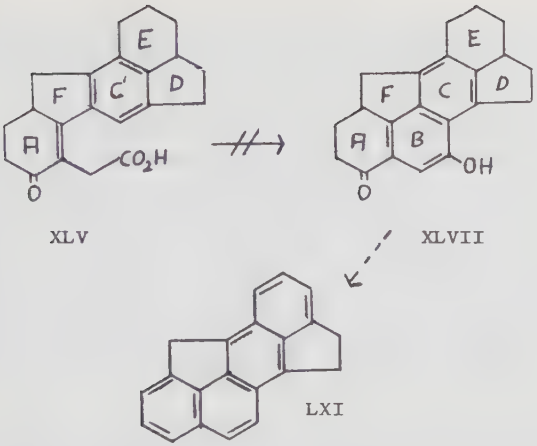
Ausgangsmaterial für unsere Synthese des 6.7-Methylencholanthrens (LXI) ist das von H. DANNENBERG und D. DANNENBERG-von DRESLER[26] beschriebene 1'-Oxo-2'-formyl-6.7-8.8a-tetrahydro-4.5-cyclopenteno-acenaphthen (XLIIIb), in welchem die Ringkombination C,D,E,F von LXI vorgebildet ist.

Wir hofften, von hier aus, nach dem schon mehrfach bewährten Aufbauprinzip für kondensierte aromatische Kohlenwasserstoffe von E. BUCHTA und Mitarbeitern[1a-h], durch eine MICHAEL-Addition von XLIII an Vinyl-(ß-carbomethoxy-äthyl)-keton (III) und anschließende intramolekulare STOBBE-Kondensation unter Angliederung des Ringes A XLV zu erhalten. Mit wasserfreier Flußsäure wollten wir den Ring B schließen und das erhaltene Ketophenol XLVII durch Zinkstaub-Destillation oder Erhitzen mit Pd/Kohle analog XXIII in den Kohlenwasserstoff LXI überführen.



III XLIV

26) Chem.Ber. 87, 412 (1954).



1. Synthese des Ausgangsmaterials XLIII

a) Darstellung der ß-[6.7.8.8a-Tetrahydro-acenaphthyl-(5)]-propionsäure nach H. DANNENBERG und D. DANNENBERG-von DRESLER.

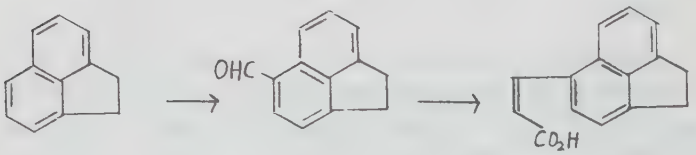
Schlüsselsubstanz für die Synthese des 1'-Oxo-2'-hydroxymethylen-6.7.8.8a-tetrahydro-4.5-cyclopenteno-acenaphthens (XLIII) ist die von H. DANNENBERG und D. DANNENBERG-von DRESLER[27] beschriebene ß-[6.7.8.8a-Tetrahydro-acenaphthyl-(5)]-propionsäure (XXX).

Aus Acenaphthen (XXVII) wird nach L. FIESER und J. E. JONES[28] durch VILSMEYER-Formylierung mit N-Methyl-formanilid und $POCl_3$ Acenaphthen-aldehyd-(5) (XXVIII) erhalten, aus dem durch eine KNOEVENAGEL-Kondensation mit Malonsäure in Pyridin unter gleichzeitiger Decarboxylierung

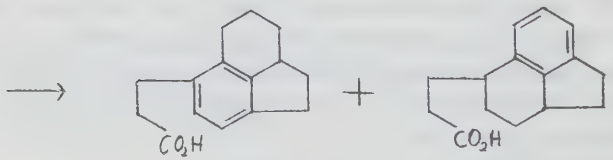
27) Z.Naturforschung 8 b, 165 (1953).
28) J.Amer.chem.Soc. 64, 1666 (1942).

ß-[Acenaphthyl-(5)]-acrylsäure (XXIX) entsteht. H. DANNENBERG und D. DANNENBERG-von DRESLER[27] hydrierten XXIX mit Natrium in Amylalkohol zu einem Gemisch aus ß-[6.7.8.8a-Tetrahydro-acenaphthyl-(5)]-propionsäure (XXX) und ß-[2a.3-4.5-Tetrahydro-acenaphthyl-(5)]-propionsäure (XXXI), wobei XXX im Überschuß entsteht. Durch fraktionierte Kristallisation erhielten sie XXX in 28-proz. Ausbeute mit einem Schmp. von 118 - 120°; für die reine Säure geben sie 123 - 124° (aus Cyclohexan) an. Bei unseren - allerdings dreieinhalbmal größeren - Ansätzen konnten wir niemals mehr als 18 % an reiner Substanz vom Schmp. 126 - 127° (aus Methanol) erreichen.

Wir versuchten zunächst mit der so erhaltenen Säure XXX die Synthese des 6.7-Methylen-cholanthrens durchzuführen. Wegen der später aufgetretenen Schwierigkeiten beim Versuch, den Ring B anzugliedern, benötigten wir jedoch mehr Ausgangsmaterial und suchten daher nach einem ergiebigeren Weg für XXX.



XXVII XXVIII XXIX



XXX XXXI

b) Eine neue Synthese der ß-[6.7.8.8a-Tetrahydro-acenaphthyl-(5)]-propionsäure (XXX)

Auf der Suche nach einem geeigneten Ausgangsstoff für eine neue Synthese von XXX stießen wir auf das billig und in beliebiger Menge zugängliche Tetrahydro-acenaphthen (XXXII)[x].

XXXII ist ein in 1.2.3-Stellung unsymmetrisch alkylsubstituiertes Benzol. In der Literatur ist bisher wenig über Substitutionsreaktionen an XXXII zu finden.

E. BAMBERGER und W. LODTER[29], die XXXII erstmalig darstellten, erhielten bei der Bromierung ein Dibrom-Derivat, dem wahrscheinlich die Struktur eines 3.5-Dibrom-6.7.8.8a-tetrahydro-acenaphthens (XXXIIa) zukommt. K. FLEISCHER und F. SIEFERT[30] isolierten bei der Umsetzung mit Dimethyl- und Diäthyl-malonyl-chlorid und $AlCl_3$ in CS_2 die entsprechenden 2'.2'-Dialkyl-1'.3'-dioxo-6.7.8.8a-tetrahydro-4.5-cyclopenteno-acenaphthene (XXXIIb). Ungefähr zur gleichen Zeit erhielten J. von BRAUN, G. KIRSCHBAUM und H. SCHUHMANN[31] mit Oxalylchlorid und $AlCl_3$ zwei Tetrahydro-acenaphthen-carbonsäuren. J. von BRAUN, E. HAHN und J. SEEMANN[32] formulierten die als Hauptprodukt anfallende Säure vom Schmp. 206° als 6.7.8.8a-Tetrahydro-acenaphthen-carbonsäure-(5) (XXXIIc), während das nicht in reiner Form erhaltene Neben-

---

x) Rütgers-Werke und Teerverwertung AG, Frankfurt/Main.

29) Ber.dtsch.chem.Ges. 21, 840 (1888).

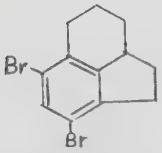
30) Ber.dtsch.chem.Ges. 53, 1261 (1920); Liebigs Ann.Chem. 422, 303 (1921).

31) Ber.dtsch.chem.Ges. 53, 1162 (1920).

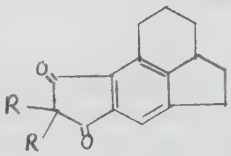
32) Ber.dtsch.chem.Ges. 55, 1689 (1922).

produkt vom Schmp. 170 - 180° das 3-Isomere (XXXIId) sein soll. Nach J. von BRAUN und G. KIRSCHBAUM[33] führt die Umsetzung von XXXII mit Acetylchlorid und $AlCl_3$ in CS_2 zum 5-Acetyl-6.7.8.8a-tetrahydro-acenaphthen (XXXIIe) und die Sulfonierung hauptsächlich zur 6.7.8.8a-Tetrahydro-acenaphthen-sulfonsäure-(4) (XXXIIf) neben dem 3- und 5-Isomeren.

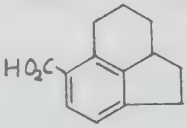
Zusammenfassend kann gesagt werden, daß in der Mehrzahl 5-substituierte Derivate entstehen. Wir versuchten daher eine Chlormethylierung des Tetrahydro-acenaphthens. Das



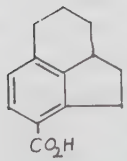
XXXIIa



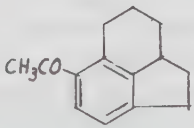
XXXIIb



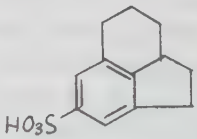
XXXIIc



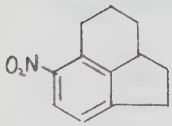
XXXIId



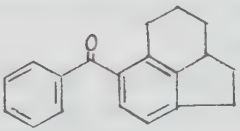
XXXIIe



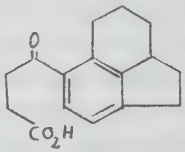
XXXIIf



XXXIIg



XXXIIh



XXXIIi

33) Ber.dtsch.chem.Ges. 55, 1683 (1922).

erwartete 5-Chlormethyl-6.7.8.8a-tetrahydro-acenaphthen (XXXIII) sollte über eine Malonester-Synthese, anschliessende Verseifung und Decarboxylierung XXX in genügender Menge liefern.

Nach Durchführung der Chlormethylierung erhielten wir Kenntnis von einer Arbeit von V. K. LONG, N. P. BUU-HOI und N. D. XUONG[34], die mit rauch. HNO_3 in Eisessig 5-Nitro-6.7.8.8a-tetrahydro-acenaphthen (XXXIIg), mit Benzoylchlorid und $AlCl_3$ in CS_2 sowie mit Bernsteinsäureanhydrid und $AlCl_3$ in Nitrobenzol 5-Benzoyl-6.7.8.8a-tetrahydro-acenaphthen (XXXIIh) bzw. ß-[6.7.8.8a-Tetrahydro-acenaphthoyl-(5)]-propionsäure (XXXIIi). Die Autoren beschreiben ausschließlich die 5-substituierten Produkte.

5-Chlormethyl-6.7.8.8a-tetrahydro-acenaphthen (XXXIII)

Chlormethylierungen von aromatischen Kohlenwasserstoffen werden nach G. BLANC[35] mit Formalin oder Paraformaldehyd und konz. Salzsäure und $ZnCl_2$ als Katalysator durchgeführt. Als weitere Katalysatoren werden $AlCl_3$ oder $SnCl_4$ verwendet. Die Reaktionsfähigkeit des Benzolringes gegenüber der Chlormethylierung nimmt mit steigender Alkylsubstitution zu und es lassen sich z. B. - wie J. von BRAUN und J. NELLES[36] fanden - o-, m- und p-Xylol ohne Katalysatoren in konz. Salzsäure und Formalinlösung emulgiert, unter kräftigem Einleiten von Chlorwasserstoffgas in die entsprechenden Monochlormethyl-xylole überführen.

---

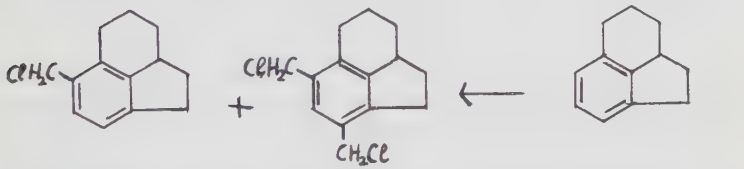
34) Comptes rend. 258, 4795 (1964).
35) Bull.Soc.chim.France 33, 313 (1923).
36) Ber.dtsch.chem.Ges. 67, 1096 (1934).

Wir führten die Chlormethylierung des bei Raumtemperatur flüssigen Tetrahydro-acenaphthens ohne Katalysator in einer Emulsion in konz. Salzsäure durch. Statt Formalinlösung verwendeten wir Paraformaldehyd und leiteten bei 65 - 75° unter intensiven Rühren 7 Stdn. einen kräftigen Strom von Chlorwasserstoffgas in die Reaktionsmischung. Wir erhielten in 31-proz. Ausbeute analysenreines 5-Chlormethyl-6.7.8.8a-tetrahydro-acenaphthen (XXXIII) in farblosen Kristallen vom Schmp. 72 - 73°. Als Nebenprodukt isolierten wir ein Bis-chlormethyl-Derivat vom Schmp. 75 - 76°, von dem wir annehmen, daß es das 3.5-Bis-chlormethyl-6.7.8.8a-tetrahydro-acenaphthen (XXXIV) ist. Unsere Versuche, das im Reaktionsgemisch wahrscheinlich ebenfalls vorhandene 3-Chlormethyl-6.7.8.8a-tetrahydro-acenaphthen zu isolieren, schlugen fehl.

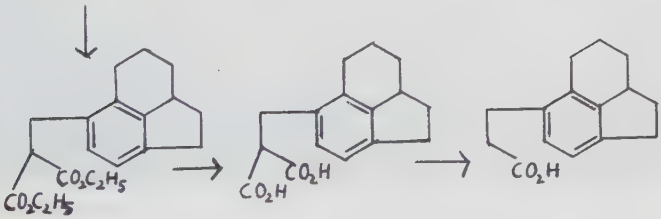
Der nächste Schritt ist die Kondensation von XXXIII mit Natrium-malonsäurediäthylester. Sie verläuft glatt in äthanol. Lösung. Wegen der geringen Löslichkeit von XXXIII in Äthanol bei Raumtemperatur brachten wir es in festem Zustand in kleinen Anteilen zur Umsetzung. Das anfallende Rohprodukt kristallisierte beim Anreiben und wurde zur anschließenden Verseifung ohne weitere Reinigung eingesetzt. Durch Umkristallisieren eines kleinen Teils aus Petroläther erhielten wir den [6.7.8.8a-Tetrahydro-acenaphthyl-methyl-(5)] -malonsäurediäthylester (XXXV) als farblose Kristalle vom Schmp. 41 - 42°.

Durch Verseifung in wäßr.-äthanol. KOH wurde daraus die [6.7.8.8a-Tetrahydro-acenaphthyl-methyl-(5)] -malonsäure (XXXVI) in 78-proz. Ausbeute (bez. auf XXXIII) mit dem Rohschmp. 139 - 146° erhalten. Das reine XXXVI bildet farblose Blättchen vom Schmp. 153 - 156°.

Zur Decarboxylierung kann das Rohprodukt verwendet werden. Nach 3maligem Umkristallisieren aus Methanol fällt die ß-[6.7.8.8a-Tetrahydro-acenaphthyl-(5)]-propionsäure (XXX) als hellbraune Blättchen vom Schmp. 126 - 127° (Ausbeute 44 %, bez. auf XXXIII) an.



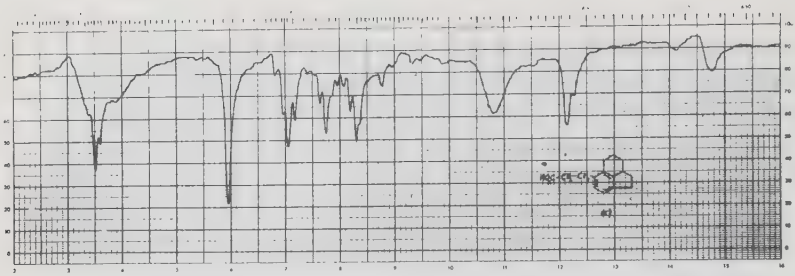
XXXIII XXXIV XXXII



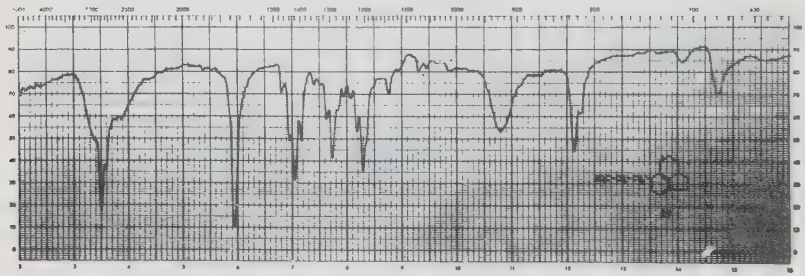
XXXV XXXVI XXX

Der Schmelzpunkt dieser Säure stimmt mit dem der nach H. DANNENBERG und D. DANNENBERG-von DRESLER[27] dargestellten überein (Mischschmp.) und auch die IR-Spektren sind vollkommen identisch.

Damit ist die Struktur unserer Chlormethyl-Verbindung vom Schmp. 72 - 73° als 5-Chlormethyl-6.7.8.8a-tetrahydro-acenaphthen (XXXIII) neben dem im Abschnitt c) geführten Beweis (S. 32 ff.) gesichert.



IR-Spektrum von XXX, dargestellt nach H. DANNENBERG[27])



IR-Spektrum von XXX, dargestellt aus XXXIII

c) Überführung von XXXIII in die Acenaphthen-carbonsäure-(5)

Als weiteren Beweis für die Stellung des Chlormethyl Restes in XXXIII stellten wir daraus die Acenaphthen-carbonsäure-(5) (XLI) dar.

Zunächst verwandelten wir XXXIII nach SOMMELET in den 6.7.8.8a-Tetrahydro-acenaphthen-aldehyd-(5) (XXXVII). Wir versuchten dies durch 2 stdg. Kochen mit einem 50-proz. Überschuß an Urotropin in 50-proz. Essigsäure und anschlies-

sende Zersetzung der entstandenen SCHIFF'schen Basen durch weiteres Kochen unter Rückfluß nach Zugabe von konz. Salzsäure. Das anfallende braune, ölige Rohprodukt ließ sich nicht zur Kristallisation bringen und gab ein schmieriges 2.4-Dinitro-phenylhydrazon. Wir stellten daher nach F. W. DUNN[37] zunächst durch 2 stdg. Kochen von XXXIII mit einem 50-proz. Überschuß an Urotropin in absol. Chloroform das quatäre Ammoniumsalz dar, das dann in der üblichen Weise zersetzt wurde. So erhielten wir nach 1maligem Umkristallisieren aus Methanol XXXVII in 61-proz. Ausbeute mit dem Schmp. 52 - 56°. Die farblosen Blättchen der Analysensubstanz vom Schmp. 58 - 60° färben sich am Licht gelb. Das 2.4-Dinitro-phenylhydrazon kristallisiert aus Pyridin in dunkelroten Nadeln vom Schmp. 246 - 247° (Zers.).

Dann schließt sich die Oxydation von XXXVII zur 6.7.8.8a-Tetrahydro-acenaphthen-carbonsäure-(5) (XXXVIII) an. XXXVIII wird in der Literatur[31,32] beschrieben mit dem Schmp. 206°. Wir arbeiteten mit Kaliumpermanganat in Eisessig. Das in einer Ausbeute von 37 % anfallende hellbraune Rohprodukt vom Schmp.166 - 174° wurde 3 mal aus 80-proz. Essigsäure umkristallisiert; Schmp. 183 - 185°. Durch weiteres Umkristallisieren aus verschiedenen Lösungsmitteln stieg der Schmp. nicht mehr.

Wegen dieser Differenz in den Schmelzpunkten von über 20° entschlossen wir uns, XXXVIII in die mehrfach beschriebene Acenaphthen-carbonsäure-(5) (XLI) überzuführen.

Die in schlechter Ausbeute verlaufende Oxydation von XXXVII zu XXXVIII braucht nicht zu verwundern, denn J. von BRAUN und G. KIRSCHBAUM[33] berichten, daß sich das Tetrahydro-acenaphthen vom Hydrinden und Tetralin durch seine

---

37) J.Amer.chem.Soc. 68, 2118 (1948).

leichte Angreifbarkeit durch Oxydationsmittel unterscheidet. Es entfärbt Kaliumpermanganat wie eine ungesättigte Verbindung. Schuld an diesem Verhalten trägt zweifellos das tertiäre H-Atom am C-Atom 2a. Ähnliche Beobachtungen stammen von W. TREIBS und J. THÖRMER[38].

XXXVIII wurde mit Methanol und konz. Schwefelsäure zum 6.7.8.8a-Tetrahydro-acenaphthen-carbonsäure-(5)-methylester (XXXIX) verestert, der nicht in reiner Form gewonnen werden konnte. Wir erhielten zwar durch chromatographische Reinigung der anfallenden braunen Flüssigkeit ein farbloses Öl, das jedoch nicht kristallisierte und daher als Rohprodukt zur Aromatisierung eingesetzt wurde.

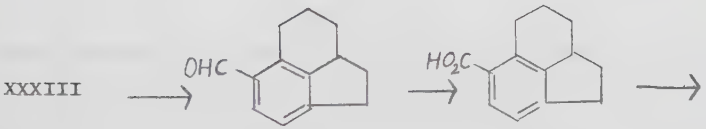
Die Dehydrierung zum Acenaphthen-carbonsäure-(5)-methylester (XL) wollten wir zunächst mit Pd/Kohle durchführen. Wir fürchteten jedoch, XXXIX könnte bei der hohen Reaktionstemperatur (300°) zu flüchtig sein und griffen daher auf die alte Methode der Dehydrierung mit Schwefel zurück. Wir erhielten XL in einer Ausbeute von 39.5 % (bez. auf XXXVIII) als farblose Blättchen vom Schmp. 72 - 74°. F. R. LORRIMAN[39] gibt 73 - 74° und G. V. KULIK[40] 73° an. Nach K. ALDER und O. WOLFF[41] sowie W. G. H. EDWARDS und V. PETROW[42] schmilzt das 3-Isomere bei 80° bzw. 81°. Hier ist also gute Übereinstimmung mit der Literatur gegeben.

Durch Verseifung mit wäßr.-äthanol. KOH erhielten wir aus XL die Acenaphthen-carbonsäure-(5) (XLI) in einer Rohausbeute von 83 % mit dem Schmp. 191 - 194°. Durch aufeinanderfolgendes Umkristallisieren aus Eisessig, Methanol

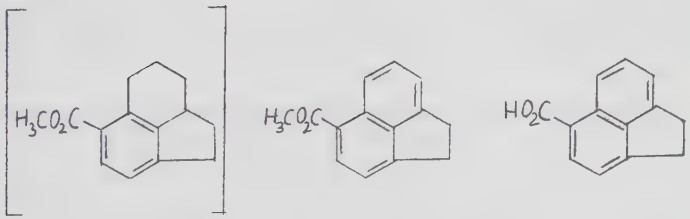
---

38) Chem.Ber. 90, 94 (1957); ebenda 94, 1925 (1961).
39) J.Amer.chem.Soc. 47, 212 (1925).
40) Ukr.Khim.Zh. 28, 637 (1962) [C.A. 58, 11291f (1963)].
41) Liebigs Ann.Chem. 576, 182 (1952).
42) J.chem.Soc. [London] 1954, 2853.

und Benzol/Petroläther (1 : 1) fällt XLI in blaßgelben Kristallen vom Schmp. 216 - 218° an. L. GATTERMANN[43] gibt 217°, C. LIEBERMANN und M. ZSUFFA[44] 215 - 217° und A. FISCHER, W. J. MITCHELL, J. PACKER, R. D. TOPSOM und J. VAUGHAN[45] 221 - 223° an, während das 3-Isomere wesentlich höher schmilzt (nach L. F. FIESER und E. B. HERSHBERG[46] bei 256 - 257°, nach L. F. FIESER und J. CASON[47] bei 254 - 256° und nach A. FISCHER und Mitarbeitern[45] bei 258 - 260°).



XXXVII XXXVIII

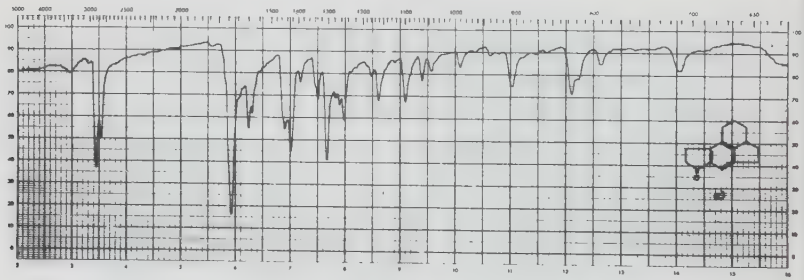


XXXIX XL XLI

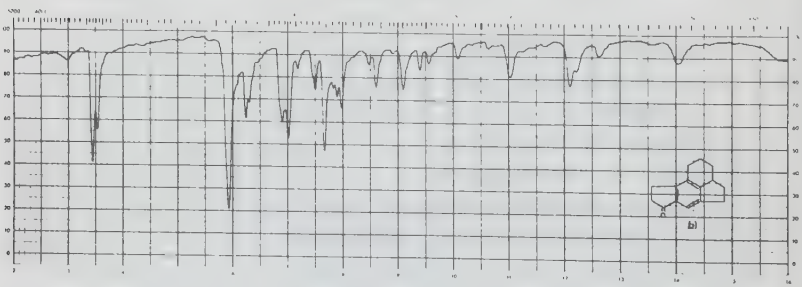
43) Liebigs Ann.Chem. 244, 29 (1888).
44) Ber.dtsch.chem.Ges. 44, 202 (1911).
45) J.chem.Soc. [London] 1963, 2892.
46) J.Amer.chem.Soc. 61, 1272 (1939).
47) J.Amer.chem.Soc. 61, 1740 (1939).

d) 1'-Oxo-2'-hydroxymethylen-6.7.8.8a-tetrahydro-4.5-cyclopenteno-acenaphthen (XLIII)

Für den Ringschluß von XXX zum 1'-Oxo-6.7.8.8a-tetrahydro-4.5-cyclopenteno-acenaphthen (XLII) stellten H. DANNENBERG und D. DANNENBERG-von DRESLER[27] mit PCl_5 zunächst das Säurechlorid dar, das dann mit $SnCl_4$ behandelt wird (Ausbeute 74 %). Wir arbeiteten mit wasserfreier Flußsäure und konnten XLII nach chromatographischer Reinigung an neutralem Aluminiumoxid (WOELM; Akt. II) in 92-proz. Ausbeute mit dem Schmp. 112 - 116° isolieren. Die analysenreine Sub-



IR-Spektrum von XLII, dargestellt nach H. DANNENBERG[26,27]



IR-Spektrum von XLII, dargestellt aus XXXIII

stanz bildet farblose Kristalle vom Schmp. 116 - 117.5° (Lit.[27] 113 - 115°). Auch hier stimmen die Schmelzpunkte der Ketone, die aus den auf verschiedenen Wegen gewonnenen Säuren XXX dargestellt wurden, überein. Der Mischschmp. zeigt keine Depression und die IR-Spektren (S. 36) sind völlig identisch. Das Oxim von XLII erhält man aus Dioxan in farblosen Nadeln vom Schmp. 225 - 226° (Lit.[27] 224 - 225°). Das 2.4-Dinitro-phenylhydrazon kristallisiert aus Pyridin in verfilzten, dunkelroten Nadeln vom Schmp. 279 - 281°.

Die Überführung von XLII in das 1'-Oxo-2'-hydroxymethylen-6.7.8.8a-tetrahydro-4.5-cyclopenteno-acenaphthen (XLIIIa), dem Ausgangsstoff unserer 6.7-Methylen-chloanthren-Synthese (LXI), vollzogen wir nach H. DANNENBERG und D. DANNENBERG-von DRESLER[26]. Danach wird XLIII aus der äther. Lösung mit verd. Natronlauge als Natriumsalz extrahiert und durch Ansäuern gefällt. Als wir bei unserem ersten Ansatz von dem erhaltenen, fast farblosen Rohprodukt den Schmp. bestimmten, fanden wir diesen bei 175 - 178°, also 20° höher als angegeben. Da wir zunächst dafür keine Erklärung hatten, wurde der Versuch wiederholt, mit dem gleichen Ergebnis. Wir kristallisierten nun das erhaltene Rohprodukt aus Benzol um und erhielten jetzt XLIII, wie von den Autoren beschrieben, in dünnen Nadeln vom Schmp. 155 - 56° (Lit.[26] 155 - 157°).

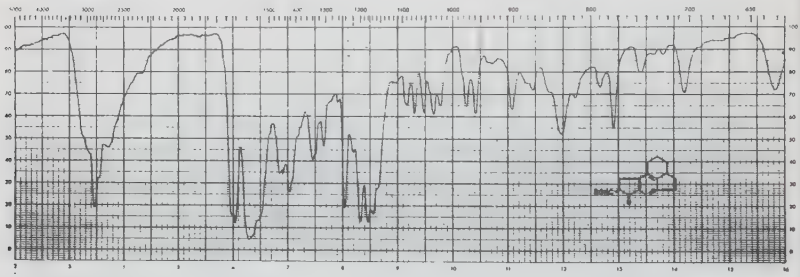
Eine Erklärung dieser zunächst eigenartigen Tatsache liefern die IR-Spektren (S. 38) des Rohproduktes und der aus Benzol umkristallisierten Substanz. Das Spektrum der höherschmelzenden Probe besitzt im Gebiet von 2500 - 3200 cm^{-1} eine breit angelegte Bande mit einer deutlich erkennbaren Schulter bei 2700 cm^{-1}. Diese Bande wurde von R. S. RASMUSSEN, D. D. TUNNICLIFF und R. R. BRATTAIN[48] der "konjugierten Chelation" enolisierter ß-Diketo-verbindungen zugeordnet, was noch unterstützt wird durch das Auftreten

---

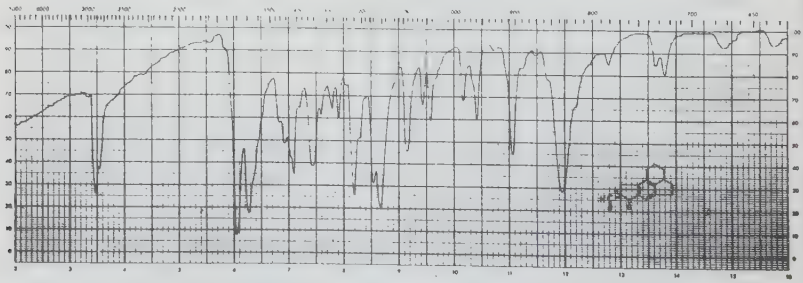
48) J.Amer.chem.Soc. 71, 1068 (1949).

einer breiten Bande im Gebiet von 1520 - 1620 cm^{-1}, die von den gleichen Autoren demselben Strukturelement zugeschrieben wird.

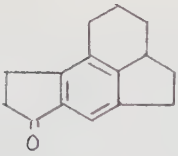
Wir nehmen daher an, daß das beim Ansäuern der alkalischen Lösung unter Eiskühlung anfallende Rohprodukt das Hydroxymethylenketon (XLIIIa) darstellt, das sich dann beim Umkristallisieren aus Benzol in die ß-Keto-aldehyd-Form (XLIIIb) umlagert.



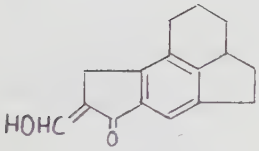
IR-Spektrum von XLIIIa



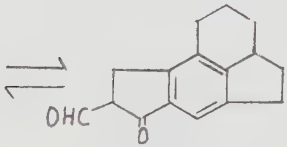
IR-Spektrum von XLIIIb

XXX 

XLII



XLIIIa

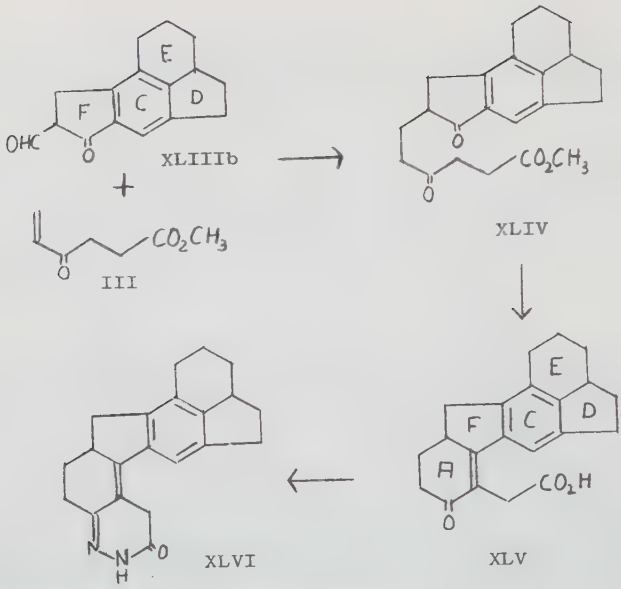


XLIIIb

2. MICHAEL-Addition und intramolekulare STOBBE-Kondensation

Die MICHAEL-Addition von XLIIIb an die Vinylkomponente III ließ sich wegen der Schwerlöslichkeit von XLIIIb in Benzol oder Methanol in diesen Lösungsmitteln nicht durchführen. Wir lösten es deshalb in der Wärme in absol. Pyridin, gaben nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur III in 50-proz. Überschuß hinzu und versetzten dann mit katalytischen Mengen Natriummethylat in absol. Methanol. Wir erhielten nach chromatographischer Reinigung an neutralem Aluminiumoxid (WOELM; Akt. III) das 1'-Oxo-2'-(3-oxo-5-carbomethoxypentyl)-6.7.8.8a-tetrahydro-4.5-cyclopenteno-acenaphthen (XLIV) in 57-proz. Ausbeute als farblose Kristalle vom Schmp. 70 - 72°.

Zur nun folgenden intramolekularen STOBBE-Kondensation unter Angliederung des Ringes A zur 6-Oxo-1'.2'.3'.4'.6-7.8.8a-octahydro-3.4'-ace-1.2-benzo-fluoren-essigsäure-(5) (XLV) wurde XLIV in Pyridin/Methanol (1 : 1) gelöst. Auch



hier wurde, wie bei der Darstellung von XIX, ein Überschuß an absol. methanol. Natriummethylat-Lösung verwendet; farblose Kristalle vom Schmp. 227 - 230° (Ausbeute 62 %).

Wir konnten die Gesamtausbeute an XLV (bez. auf XLIII) auf 58 % gegenüber 35 % bei jeweiliger Aufarbeitung steigern, indem wir analog XIX und XX nach der MICHAEL-Addition XLIV nicht isolierten, sondern nach halbstündigem Rühren sofort durch Zugabe eines Überschusses an Natriummethylat in absol. Methanol die STOBBE-Kondensation zu XLV vollzogen. Wir variierten dabei die Lösungsmittel. Versuche mit Dioxan und Dioxan/Methanol-Gemischen ergaben jedoch niedrigere Ausbeuten. Auch wechselten wir das Verhältnis von XLIII zur Vinylkomponente III. Das beste Ergebnis konnten wir bei An-

wendung eines 50-proz. Überschusses an III erzielen. Beim Einsetzen äquimolarer Mengen oder eines 100-proz. Überschusses an III waren die Ausbeuten jeweils um 9 % niedriger. Die Schmelzpunkte der beiden erhaltenen Säuren XLV waren gleich (Mischschmp.).

Die Kondensation von XLV mit 80-proz. Hydrazinhydrat liefert 1'.2'.3'.4'.7.8.8a-Heptahydro-3.4'-ace-1.2-benzofluoren-[4".3":5.6]-6"-oxo-1".5".6"-trihydro-pyridazin (XLVI) vom Schmp. 243 - 245° [aus Propanol/N-Methyl-pyrrolidon (3 : 1)].

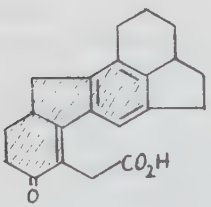
3. 1'.2'.3'.4'.4b.5.6.7.8.8a-Decahydro-3.4'-ace-1.2-benzofluoren-essigsäure-(5) (LVIII)

Zur Angliederung des Ringes B versuchten wir, die Säure XLV mit wasserfreier Flußsäure zu cyclisieren. Während bei den früheren Arbeiten von E. BUCHTA und Mitarbeitern[1a-g] die Cyclisierung der entsprechenden ß.γ-ungesättigten γ-Oxo-Säuren leicht und mit guten Ausbeuten verlief, gelang uns der Ringschluß von XLV zu XLVII in diesem Reaktionsmedium nicht. Zunächst löste sich XLV sehr schlecht in den üblichen Mengen Flußsäure. Erst bei Anwendung eines Volumens von 100 ccm auf 1.5 g XLV gelang es uns einmal, die feingepulverte Substanz in Lösung zu bringen, die wir dann eine Woche stehenließen. Nach der Aufarbeitung - Abblasen der Flußsäure mit Preßluft und Digerieren mit K_2CO_3-Lösung - verbleibt beim Absaugen praktisch keine Substanz auf dem Filter. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung konnten wir 43 % des eingesetzten XLV zurückgewinnen. Es ist daher auszuschließen, daß der Ringschluß nicht erfolgt, weil sich die Säure der Cyclisierung durch Lactonbildung mit der ß.γ-ständigen Doppelbindung oder der γ-ständigen Oxo-Gruppierung entzieht, da diese Lactone unter den Bedingungen der Aufarbeitung stabil sein müßten und sich deshalb nicht in

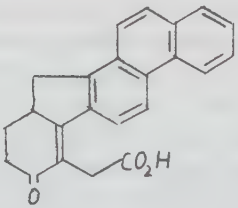
der K_2CO_3-Lösung unter Rückbildung der Säure lösen dürften.

E. BUCHTA und H. KRÄTZER[1h)] hatten bei ihrer Synthese des 1',9-Methylen-1.2:5.6-dibenzanthracens beim Versuch, die 6-Oxo-naphtho-2',1':1.2-6.7.8.8a-tetrahydro-fluoren-essigsäure-(5) (XLVIII) mit wasserfreier Flußsäure zu cyclisieren, ebenfalls keinen Erfolg. Der Ringschluß wurde von den Autoren außerdem erfolglos mit konz. Schwefelsäure und über das Säurechlorid mit $AlCl_3$ versucht.

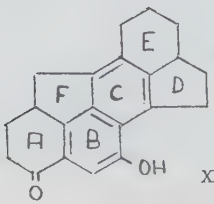
Da in unserem Falle bei XLV die gleiche Ringkombination einer 3-Oxo-1.2.3.9a-tetrahydro-fluoren-essigsäure-(4) vorliegt (schraffierter Teil des Moleküls) wie in XLVIII, gaben wir den Versuch, von XLV aus direkt den Ring B anzugliedern, auf und entschlossen uns, analog E. BUCHTA und H. KRÄTZER, zunächst die Oxo-Gruppe und die Doppelbindung zu eliminieren. Nach Darstellung des Äthylesters von XLVIII wandelten sie die Oxo-Funktion durch Einwirkung von Dithioäthylenglykol und BF_3-Ätherat in die Äthylendithioketal-Gruppe um.



XLV



XLVIII



XLVII

Durch 8-stdg. Kochen unter Rückfluß in benzol.-methanol. Lösung mit einer Raney-Nickel-Suspension gelang ihnen die Entschwefelung[49] zum ungesättigten Ester. Durch Verlängerung der Reaktionszeit auf 24 Stdn. konnten sie die gleichzeitige Hydrierung der Doppelbindung erreichen und nach der Verseifung eine zum Ringschluß befähigte Säure erhalten.

Ein ähnliches Ergebnis erzielten P. A. PLATTNER, A. FÜRST und H. ELS[50] beim 40-stdg. Behandeln des Cholesten-(1)-on-(3)-äthylendithioketals mit Raney-Nickel in sied. Dioxan, wobei sie fast quantitativ Cholestan erhielten.

Wir führten zunächst XLV in den 6-Oxo-1'.2'.3'.4'.6.7.8-8a-octahydro-3.4'-ace-1.2-benzo-fluoren-essigsäure-(5)-äthylester (IL) (blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 115 - 116°) über, wobei die Ausbeute von 42 % an reiner Substanz nach chromatographischer Reinigung an neutralem Aluminiumoxid (WOELM; Akt. II) des anfallenden dunkelbraunen Rohproduktes wenig befriedigend war.

Seine Umsetzung mit Dithioäthylenglykol in Gegenwart von BF_3-Ätherat zum 6-Oxo-1'.2'.3'.4'.6.7.8.8a-octahydro-3.4'-ace-1.2-benzo-fluoren-essigsäure-(5)-äthylester-äthylendithioketal (L) verlief noch schlechter. Wir verrührten IL mit Dithioäthylenglykol, wobei sich schon ein Teil der festen Substanz löste. Nach Zugabe des BF_3-Ätherats trat sofortige Lösung unter leichter Erwärmung ein. Die nach 2 Tagen abgeschiedenen, braunen Kristalle vom Rohschmp. 123 - 127° ergaben eine Ausbeute von 38 %. Das analysenreine L

---

49) Siehe J. BOUGAULT, E. CATTELAIN und P. CHABRIER, Bull.Soc.chim.France [5] 7, 781 (1940); R. MOZINGO, D. E. WOLF, S. A. HARRIS und K. FOLKERS, J.Amer.chem.Soc. 65, 1013 (1943).

50) Helv.chim.Acta 37, 1399 (1954).

bildet schwachgelbe Würfel vom Schmp. 138 - 140°. Wir hofften nun, durch Aufarbeiten der Reaktionslösung noch weiteres LI isolieren zu können, indem wir diese in eisgekühlte verd. Natronlauge einrührten, und das abgeschiedene Öl an neutralem Aluminiumoxid (WOELM; Akt. II) chromatographierten. Aus den verschiedenen Fraktionen des Eluats konnte jedoch keine kristalline Substanz mehr isoliert werden.

Wegen dieser schlechten Ausbeuten versuchten wir unsere Synthese über den Methylester LI fortzusetzen. Durch Veresterung mit Methanol und konz. Schwefelsäure erhielten wir nach chromatographischer Reinigung des dunkelbraunen Rohproduktes an neutralem Aluminiumoxid (WOELM; Akt. II) den 6-Oxo-1'.2'.3'.4'.6.7.8.8a-octahydro-3.4'-ace-1.2-benzofluoren-essigsäure-(5)-methylester (LI) in schwachgelben Nadeln vom Schmp. 141.5 - 143° in 78-proz. Ausbeute.

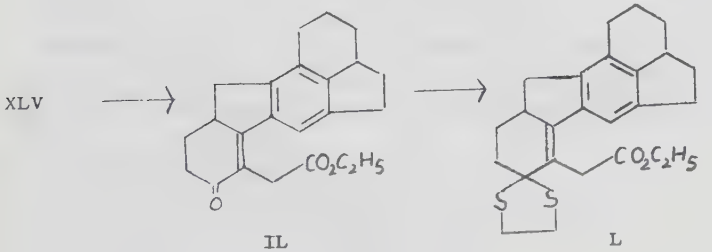
Auch die Kondensation mit Dithioäthylenglykol bei Anwesenheit von BF_3-Ätherat verlief hier zufriedenstellend. Wir konnten das 6-Oxo-1'.2'.3'.4'.6.7.8.8a-octahydro-3.4'-ace-1.2-benzo-fluoren-essigsäure-(5)-methylester-äthylendithioketal (LII) in einer Ausbeute von 78 % mit dem Rohschmp. 148 - 154° isolieren. Die reine Substanz bildet farblose Nadeln vom Schmp. 160 - 161°.

LII wurde nun durch 8-stdg. Kochen unter Rückfluß in einer benzol.-methanol. Raney-Nickel-Suspension unter Abspaltung der Äthylendithioketal-Gruppe zum 1'.2'.3'.4'.6.7-8.8a-Octahydro-3.4'-ace-1.2-benzo-fluoren-essigsäure-(5)-methylester (LIII) umgesetzt. Das anfallende hellgelbe, ölige Rohprodukt konnte nicht zur Kristallisation gebracht werden und wurde daher zur Reinigung an neutralem Aluminiumoxid (WOELM; Akt. II) chromatographiert. Aus dem nun farblosen Öl schied sich nach Lösen in wenig Methanol und 3tägigem Stehenlassen im Kühlschrank LIII als farblose

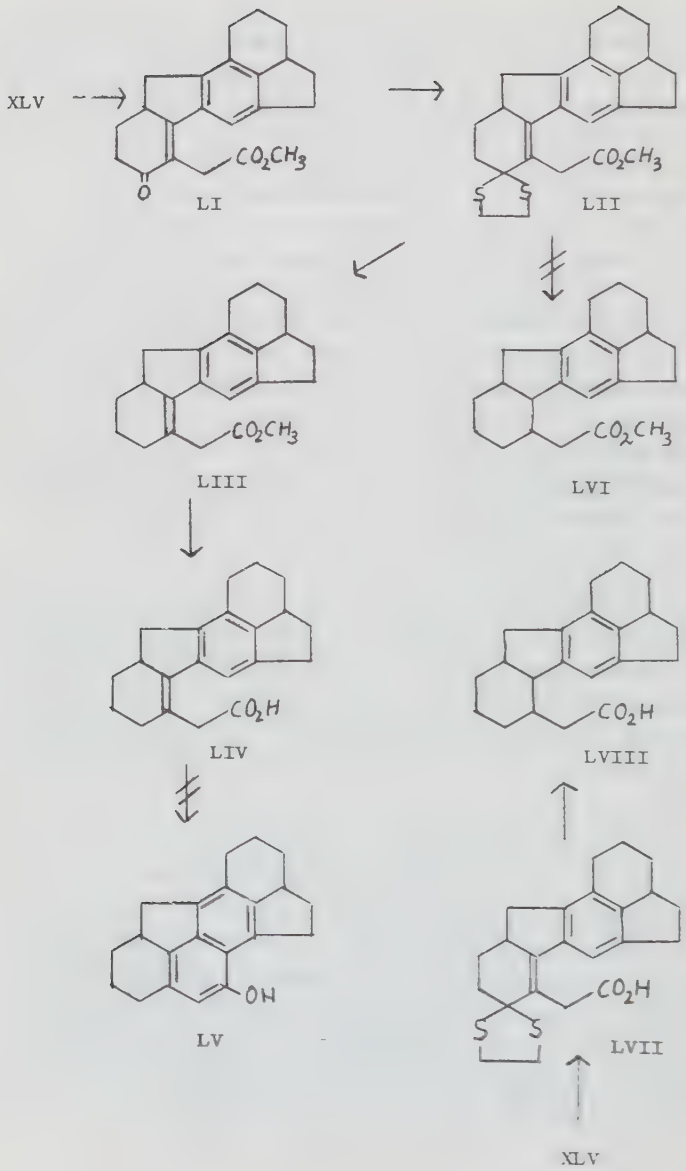
Nadeln vom Schmp. 117 - 119° ab (Ausbeute 47 %). Das reine LIII schmilzt bei 120 - 121°. Durch Verseifung mit äthanol. KOH erhielten wir die 1'.2'.3'.4'.6.7.8.8a-Octahydro-3.4'-ace-1.2-benzo-fluoren-essigsäure-(5) (LIV) (Ausbeute 77 %) als schwachbraune Kristalle vom Schmp. 185 - 192°.

Wir versuchten, LIV mit wasserfreier Flußsäure zum Phenol LV zu cyclisieren. Zunächst löste sich LIV in der üblichen Menge nicht. Durch Anwendung eines großen Überschusses (200 ccm auf 1.2 g) konnten wir zwar das fein gepulverte LIV innerhalb eines Tages durch mehrfaches Umschwenken in Lösung bringen, jedoch blieb nach der üblichen Aufarbeitung beim Absaugen der dunkelbraunen K_2CO_3-Lösung kein Rückstand auf dem Filter. Wir müssen daher annehmen, daß der Ringschluß nicht stattfand. Allerdings konnten wir aus der K_2CO_3-Lösung auch kein LIV zurückgewinnen. Beim Ansäuern erhielten wir ein braunes Harz, aus dem keine kristallisierte Substanz zu isolieren war.

Wir versuchten dann durch wesentlich längeres Kochen unter Rückfluß von LXI in einer benzol.-methanol. Suspension von Raney-Nickel nicht nur die Äthylendithioketal-Gruppe sondern auch die Doppelbindung zu entfernen. Bei unseren Versuchen mit Reaktionszeiten zwischen 24 und 66 Stdn. gelang es uns jedoch nicht, den erwarteten 1'.2'.3'.4'.4b.5.6.7-



IL L


XLV
CO2CH3
O
LI
CO2CH3
LII
CO2CH3
LIII
CO2CH3
LVI
CO2H
LIV
CO2H
LVIII
OH
LV
CO2H
LVII
XLV

8.8a-Decahydro-3.4'-ace-1.2-benzo-fluoren-essigsäure-(5)-methylester (LVI) in reiner Form zu isolieren. Wir erhielten zwar farblose Öle, die jedoch nicht kristallisierten. Nach 2maliger Chromatographie an neutralem Aluminiumoxid (WOELM; Akt. II) konnten wir aus einer Fraktion des Eluats in einer Ausbeute von 17 % farblose Kristalle vom Schmp. 115 - 116° isolieren. Diese Substanz zeigte jedoch bei mehreren Analysen nicht die erwarteten CH-Werte. Ein Mischschmp. mit LIII zeigte eine Depression von 17°.

Wir verseiften daher die erhaltenen Rohprodukte, in der Hoffnung, aus dem anfallenden kristallinen, hellbraunen Rohprodukt vom Schmp. 133 - 147° die 1'.2'.3'.4'.4b.5.6.7.8.8a-Decahydro-3.4'-ace-1.2-benzo-fluoren-essigsäure-(5) (LVIII) isolieren zu können. Wir erhielten durch Umkristallisieren aus Eisessig farblose Kristalle vom Schmp. 197 - 200°, deren H-Wert jedoch um 0.7 % zu niedrig war.

Da uns inzwischen die Darstellung von LVIII auf einem anderen Weg gelungen war, gaben wir diese Versuche auf.

Bei Durchsicht der Literatur stießen wir auf Beispiele der Entschwefelung schwefelhaltiger Carbonsäuren mit Raney-Nickel und Raney-Cobalt in wäßr.-alkalischer Lösung. M. SY, N. P. BUU-HOI und N. D. XUONG[51] gelang die Überführung der 5-tert.-Butyl-thiophen-carbonsäure-(2) in 10-proz. wäßr. NaOH durch Behandeln mit Raney-Nickel in die 6.6-Dimethyl-heptan-carbonsäure-(1). G. M. BADGER, N. KOWANKO und W. H. F. SASSE[52] desulfurierten verschiedene substituierte Thiophenbuttersäuren mit der weniger aktiven Raney-Cobalt-Legierung in wäßr. Na_2CO_3-Lösung zu offenkettigen Carbonsäuren. K. D. GUNDERMANN und R. THOMAS[53] erhielten aus

---

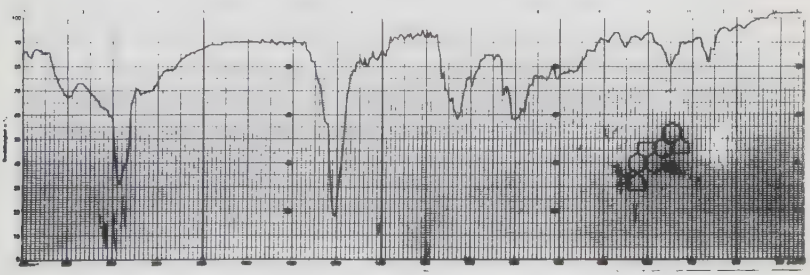
51) J.chem.Soc. [London] 1954, 1975.
52) J.chem.Soc. [London] 1959, 440.
53) Chem.Ber. 91, 1330 (1958).

α.ß-Bismethylmercapto-acrylsäure beim Behandeln des Natriumsalzes in genau neutralisierter Lösung mit einer wäßr. Raney-Nickel-Aufschlämmung Propionsäure.

Wir stellten daher durch Umsetzung der Oxosäure XLV mit Dithioäthylenglykol/BF_3-Ätherat in Eisessig das 6-Oxo-1'.2'.3'.4'.6.7.8.8a-octahydro-3.4'-ace-1.2-benzofluoren-essigsäure-(5)-äthylendithioketal (LVII) dar. Schwierigkeit bereitete zunächst die geringe Löslichkeit von XLV in Eisessig bei Raumtemperatur. Wir lösten es daher durch Kochen unter Rückfluß in Eisessig, liessen auf 40 - 50° abkühlen und gaben dann, bevor es wieder auskristallisierte, die entsprechende Menge Dithioäthylenglykol und BF_3-Ätherat unter gutem Umschwenken hinzu. In der sich schnell tintenblau färbenden Lösung setzt nach einigen Stunden die Kristallisation von LVII ein. Die anfallenden blauschwarzen, kompakten Kristalle färben sich beim Liegenlassen an der Luft langsam an der Oberfläche hellbraun. Das Gleiche gilt auch für die Mutterlauge, deren tiefblaue Farbe nach 2 - 3 Stdn. beim Stehenlassen an der Luft verschwindet und nach braun umschlägt. Es gelang uns nicht, das in 89-proz. Ausbeute mit dem Rohschmp. 232 - 234° erhaltene LVII in analysenreiner Form zu bekommen; während die erhaltenen S- und H-Werte recht gut mit den berechneten übereinstimmten, lagen die C-Werte immer um 0.42 - 0.8 % zu niedrig. Eine Verunreinigung durch Ausgangsmaterial ist auszuschließen. Die Analyse müßte dann zu hohe C-Werte aufweisen. Wir versuchten auch vergebens, das beim Umkristallisieren - selbst bei Zusatz von Tierkohle - immer wieder in braunen Kristallen anfallende LVII in farbloser Form zu erhalten. Wir hatten zwar in Eisessig/N-Methyl-pyrrolidon (4 : 1) und Dioxan/N-Methyl-pyrrolidon (3 : 1) - in den üblichen Lösungsmitteln ist LVII praktisch unlöslich - Lösungsmittelgemische gefunden, aus denen die Substanz sehr schön kristallisiert, doch

bleibt der Schmp. konstant bei 237 - 240°. Für die nächste Stufe setzten wir das Rohprodukt vom Schmp. 232 - 234° ein.

Wir wollten nun die Entschwefelung und Hydrierung der Doppelbindung in einer wäßr.-alkalischen Lösung von LVII durch Zugabe von Raney-Nickel-Legierung vornehmen. Zu unserer Überraschung war LVII jedoch weder in der Wärme noch bei Raumtemperatur in verd. und konz. Na_2CO_3- oder K_2CO_3-Lösung, NaOH oder KOH merklich löslich. Daß eine Säure und kein Lacton vorliegt, geht einwandfrei aus dem IR-Spektrum von LVII hervor. Die CO-Absorptionsbande liegt bei 1705 cm^{-1}, was mit der Literatur übereinstimmt. So geben N. K. FREEMAN[54] 1712 $\pm$ 6 cm^{-1} und M. ST. C. FLETT[55] zwischen 1705 und 1725 cm^{-1} als charakteristisch für die Carbonylabsorption der Fettsäuren an. Für das theoretisch mögliche δ-Lacton, das sich aus LVII bilden könnte, müßte nach I. F. GROVE und H. A. WILLIS[56] sowie R. B. WOODWARD und E. G. KOVACH[57] die Absorption um 1780 cm^{-1} liegen.



IR-Spektrum von LVII

54) J.Amer.chem.Soc. 74, 2523 (1952).
55) J.chem.Soc. [London] 1951, 962.
56) J.chem.Soc. [London] 1951,877.
57) J.Amer.chem.Soc. 72, 1009 (1950).

Wir versuchten daher, LVII in fein zerriebener Form als Suspension in einer 10-proz. wäßr.NaOH durch Zugabe der käuflichen Raney-Nickel-Legierung bei einer Temperatur von 80 - 90° umzusetzen. Die Ausbeuten waren zunächst - sie lagen unter 10 % - wenig ermutigend. Durch zwei wesentliche Abänderungen des Verfahrens konnten wir jedoch die Ausbeuten auf eine für die weitere Synthese ausreichendes Maß steigern. Als erstes legten wir LVII nicht mehr als Suspension vor, sondern verrieben es mit der verwendeten Menge Raney-Nickel-Legierung in einer Reibschale solange, bis die pulverige Masse völlig homogen erschien und gaben sie dann in kleinen Portionen zu der gut turbinierten 10-proz. Natronlauge. Damit kamen wir schon auf Ausbeuten um 25 % an Rohprodukt. Eine weitere Verbesserung der Ausbeute brachte dann die zusätzliche Verwendung einer wäßr. Aufschlämmung von gebrauchsfertigem Raney-Nickel, das wir vor Zugabe des oben beschriebenen Gemisches von LVII mit der Legierung als Suspension in der 10-proz. Natronlauge vorlegten. So erhielten wir nach der allerdings für die jedes mal eingesetzte Substanzmenge von 2 g aufwendigen Reaktion und zeitraubenden Aufarbeitung die 1'.2'.3'.4'.4b.5.6.7.8.8a-Decahydro-3.4'-ace-1.2-benzo-fluoren-essigsäure-(5) (LVIII) in einer Ausbeute von 37 % mit dem Rohschmp. 158 - 167°. Die reine Substanz bildet aus 80-proz. Essigsäure farblose Kristalle vom Schmp. 190 - 194°.

4. 6.7-Methylen-cholanthren

Für die nun folgende Angliederung des Ringes B zum 12-Oxo-2a.3.4.5.6b.7.8.9.10.10a.11.12-dodekahydro-6.7-methylen-cholanthren (LIX) setzten wir die rohe Säure LVIII ein, da die evtl. darin als Verunreinigung enthaltene Säure LIV nach unseren früheren Erfahrungen keinen Ringschluß

eingeht. Beim Übergießen mit wasserfreier Flußsäure bildete sich sofort eine dunkel gefärbte Lösung, die nur einen geringen flockigen Bodensatz von wahrscheinlich LIV aufweist. Nach 1stdg. Stehenlassen bei Raumtemperatur wurde aufgearbeitet. Das dunkelbraune ölige Rohprodukt wurde zur Reinigung an neutralem Aluminiumoxid (WOELM; Akt. II) chromatographiert.

Das nach der chromatographischen Reinigung erhaltene, fast farblose, beim Anreiben langsam erstarrende Öl wurde in wenig Petroläther gelöst. Die nach mehrtägigem Stehenlassen im Kühlschrank in 78-proz. Ausbeute anfallenden farblosen Kristalle vom Rohschmp. 104 - 109° wurden für die Weiterverarbeitung eingesetzt. Das analysenreine LIX kristallisiert aus Äthanol in farblosen Kristallen vom Schmp. 120 - 122°. Sein 2.4-Dinitro-phenylhydrazon bildet aus Pyridin/Äthanol (2 : 1) dunkelrote Schuppen vom Schmp. 265 - 270° (Zers.).

Die Überführung von LIX in das 6.7-Methylen-cholanthren (LXI) gelang auf zwei Wegen.

Nachdem uns die Umwandlung des Ketophenols XXIII in das 1.2-Benzpyren (XXVI) durch Erhitzen mit 27-proz. Pd/Kohle gelungen war, wobei nicht nur die Keto-Gruppe sondern gleichzeitig auch die phenolische Hydroxyl-Gruppe durch den freiwerdenden Wasserstoff herausreduziert wurde, hofften wir, eine Übertragung dieser Methode auf LIX würde mit noch besseren Ausbeuten verlaufen. Bei der Aromatisierung werden 5 1/2 Mol Wasserstoff freigesetzt. Dies sollte ausreichen, um die Sauerstoff-Funktion zunächst in ausreichender Menge zu einer sek. Alkohol-Gruppe zu reduzieren, die dann bei den angewendeten Temperaturen durch Dehydratisierung eliminiert wird.

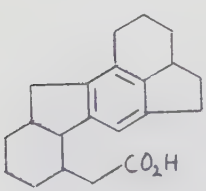
Wir führten mehrere Versuche mit Mengen von 350 mg und Reaktionszeiten von 2 bis 4 Stdn. bei 300 - 320° durch und erhielten bei jedem Ansatz das gewünschte 6.7-Methylen-cholanthren. Allerdings schwankten die Ausbeuten zwischen 4 und 21 % an analysenreinem Produkt. Die beste Ausbeute von 21 % erreichten wir bei einer Reaktionszeit von 2 Stdn. bei 300 - 310° unter Anwendung von 100 mg 27-proz. Pd/Kohle auf 350 mg LIX. Nach der Adsorption an neutrales Aluminiumoxid (WOELM; Akt. II) fiel ein orangenes Rohprodukt vom Schmp. 181 - 187° an. Nach 2maligem Umkristallisieren aus Benzol/Äthanol (1 : 1) zeigten die blaßgelben Nadeln den Schmp. 205 - 207°. Durch Sublimation i. Hochvak. stieg der Schmp. des gelben Produkts auf 207 - 208°.

Auf dem zweiten Weg eliminierten wir die Oxo-Gruppe nach HUANG-MINLON. Die erhaltene hellbraune, ölige Substanz setzten wir nach chromatographischer Reinigung an neutralem Aluminiumoxid (WOELM; Akt. II) als farbloses, öliges Rohprodukt zur Dehydrierung ein.

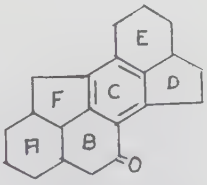
Das kristalline 2a.3.4.5.6b.7.8.9.10.10a.11.12-Dodekahydro-6.7-methylen-cholanthren (LX) erhielten wir durch nochmalige Adsorption des obigen farblosen, öligen Rohprodukts an neutrales Aluminiumoxid (WOELM; Akt. II) und Umkristallisieren aus Äthanol in farblosen Kristallen vom Schmp. 102 - 105°.

Die Dehydrierung von LX mit 27-proz. Pd/Kohle ergab in 44-proz. Ausbeute (bez. auf das Keton LIX) das 6.7-Methylen-cholanthren (LXI) in analysenreiner Form. Das hierbei nach der Chromatographie anfallende Rohprodukt vom Schmp. 197 - 203° war im Gegensatz zu dem auf dem ersten Weg erhaltenen nur dunkelgelb gefärbt. Nach 2maligem Umkristallisieren aus Benzol/Äthanol (1 : 1) zeigten die blaß-

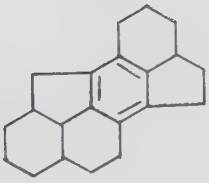
gelben Nadeln den Schmp. 206 - 208°. Eine thermoelektrische Molekulargewichtsbestimmung ergab das MG 267.6, das mit einem Fehler von + 0.49 % sehr gut mit dem berechneten übereinstimmt.



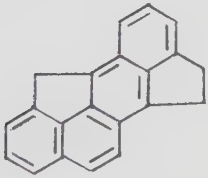
LVIII



LIX

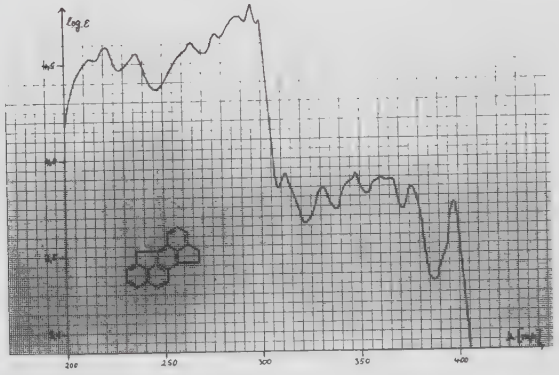


LX



LXI

UV-Absorptionsspektrum des 6.7-Methylen-cholanthrens (LXI)



Das Spektrum wurde aufgenommen mit dem LEITZ-UNICAM-UV-Spectrophotometer SP. 800 in einer Schichtdicke von 1 cm einer $2.62 \cdot 10^{-5}$ molaren Lösung in Äthanol.

Aus der Gegenüberstellung der Maxima und Minima der UV-Spektren von LXI, Cholanthren[58] und F-Norsteranthren[24] auf S. 55 ergibt sich eine weitgehende Ähnlichkeit. Insbesondere stimmen die λ-Max.-Werte sehr gut überein (LXI λ-Max. 295.5, log ε 4.80; Cholanthren λ-Max. 295, log ε 4.9; F-Norsteranthren λ-Max. 297, log ε 4.82).

---

58) L. F. Fieser und E. B. Hershberg, J.Amer.chem.Soc. 60, 940 (1938).

Cholanthren		LXI		F-Norsteranthren	
λ(mμ)	logε	λ(mμ)	logε	λ(mμ)	logε
		213	4.53		
		221.5	4.59	223	4.37
233	4.5	237	4.55	234.5	4.24
242.5	4.3	247	4.36	242	4.09
261.5	4.6	265	4.61	265.5	4.52
274	4.6	277	4.65	274	4.53
284.5	4.8	289	4.74	286	4.73
289	4.7	292.5	4.71	291	4.53
295	4.9	295.5	4.80	297	4.82
		299.5	4.71		
		312.5	3.92		
315	3.5	322	3.66	320	3.21
328	3.6	331.5	3.84	333	3.42
342	3.8	348	3.92	350	3.72
358	4.0	361	3.90		
		367	3.88	365	3.88
377	3.8	376	3.84	384	3.79
398.5	3.5	398	3.76		

E X P E R I M E N T E L L E R T E I L[xx)]

cis$^{4a.10a}$-9-Oxo-10-hydroxymethylen-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren (X)

In einem 1-l-Dreihalskolben (Rührer, Tropftrichter und $CaCl_2$-Rohr) werden 9.5 g käufliches Natriummethylat in 400 ccm absol. Benzol unter Rühren suspendiert. Innerhalb 15 Min. läßt man 19.5 g Ameisensäureäthylester zutropfen und rührt weitere 15 Min. Nachdem die im Kolben befindliche Luft durch Stickstoff verdrängt worden ist, tropft man innerhalb 30 Min. die Lösung von 17.5 g cis$^{4a.10a}$-9-Oxo-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren (VIII) in 100 ccm absol. Benzol zu. Es wird bei Raumtemperatur 3 Stdn. gerührt und der Kolben gut verschlossen über Nacht stehengelassen. Dann wird der Kolbeninhalt mit Eiswasser auf + 5° gekühlt und durch vorsichtiges Zutropfen von eiskalter verd. Schwefelsäure schwach sauer gemacht. Im Schütteltrichter wird die benzol. Phase abgetrennt und die wäßr. mit 200 ccm Benzol ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesätt. NaCl-Lösung neutral gewaschen. Nach dem Trocknen über Na_2SO_4 wird das Lösungsmittel abgezogen und der rotbraune, ölige Rückstand in 100 ccm Petroläther gelöst. Aus der Lösung scheidet sich nach 2tägigem Stehenlassen im Kühlschrank X in rotbraunen, kompakten Kristallen ab, die fest an der Glaswand haften. Sie werden auf einer Nutsche gesammelt und mit 20 ccm eiskaltem Petroläther gewaschen. Ausbeute 18.1 g (90.5 %) vom Schmp. 33 - 37°. Zur Analyse wird noch 3 mal aus Petroläther umkristallisiert; blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 46 - 47°. Die methanol. Lö-

---

xx) Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

sung von X färbt sich bei Zugabe eines Tropfens einer wäßr. $FeCl_3$-Lösung dunkelgrün.

5.014 mg Subst.	14.600 mg CO_2	3.170 mg H_2O
4.062 mg Subst.	11.755 mg CO_2	2.690 mg H_2O
$C_{15}H_{16}O_2$ (228.3)	Ber. C 78.92	H 7.06
	Gef. C 79.50 78.97	H 7.08 7.41

trans$^{4a.10a}$-9-Oxo-10-hydroxymethylen-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren (XI)

In einem 1-l-Dreihalskolben (Rührer, Tropftrichter und $CaCl_2$-Rohr) werden 8.1 g käufliches Natriummethylat in 400 ccm absol. Benzol suspendiert. Dazu läßt man innerhalb 10 Min. die Lösung von 16.5 g Ameisensäureäthylester in 60 ccm absol. Benzol tropfen. Es wird 15 Min. gerührt, die im Kolben befindliche Luft durch Stickstoff verdrängt und dann läßt man innerhalb 30 Min. die Lösung von 15 g trans$^{4a.10a}$-9-Oxo-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren (IX) in 100 ccm absol. Benzol bei Raumtemperatur unter kräftigem Rühren zutropfen. Es wird weitere 6 Stdn. gerührt und der Kolben über Nacht verschlossen stehengelassen. Nach Kühlung mit Eis auf + 5° wird der Kolbeninhalt unter kräftigem Rühren mit eiskalter verd. Schwefelsäure zersetzt und schwach sauer gemacht. Die benzol. Phase wird im Scheidetrichter abgetrennt und die wäßr. mit 200 ccm Benzol ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesätt. NaCl-Lösung neutral gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Der hellbraune, ölige Rückstand kristallisiert beim Anreiben mit Methanol. Die hellbraunen Kristalle werden auf einer Nutsche gesammelt. Ausbeute 14.3 g (84 %) vom Schmp. 85 - 90°. Zur Analyse wird

3 mal aus Petroläther/Benzol (10 : 1) umkristallisiert. Farblose Nadeln vom Schmp. 94 - 95°. Die methanol. Lösung von XI färbt sich bei Zugabe eines Tropfens einer wäßr. $FeCl_3$-Lösung kardinalrot.

4.610 mg Subst.	13.350 mg CO_2	2.770 mg H_2O
3.948 mg Subst.	11.449 mg CO_2	2.569 mg H_2O
$C_{15}H_{16}O_2$ (228.3)	Ber. C 78.92	H 7.06
	Gef. C 79.02 79.14	H 6.73 7.28

cis$^{4a.10a}$-9-Oxo-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren-glyoxylsäure-(10)-methylester (XII)

In einem 500-ccm-Dreihalskolben (Rührer, Tropftrichter und $CaCl_2$-Rohr) werden 5.4 g käufliches Natriummethylat in 150 ccm absol. Benzol suspendiert. Unter Rühren läßt man innerhalb 15 Min. eine Lösung von 17.7 g Oxalsäuredimethylester in 100 ccm absol. Benzol zutropfen. Dann wird noch 5 Min. gerührt und die im Kolben befindliche Luft durch Stickstoff verdrängt. Unter kräftigem Rühren läßt man eine Lösung von 10 g cis$^{4a.10a}$-9-Oxo-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren (VIII) in 70 ccm absol. Benzol innerhalb 15 Min. zutropfen. Es wird weitere 6 Stdn. gerührt und der Kolben dann über Nacht gut verschlossen stehengelassen. Der dunkelgrün gefärbte Kolbeninhalt wird mit Eiswasser gekühlt und unter Rühren mit 150 ccm eiskalter verd. Schwefelsäure zersetzt. Die nun orangebraune benzol. Lösung wird im Scheidetrichter abgetrennt und die wäßr. Phase mit 150 ccm Benzol ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesätt. NaCl-Lösung neutral gewaschen. Nach dem Trocknen über Na_2SO_4 wird das Benzol abgezogen. Es hinterbleibt ein braunes Öl, das beim Anreiben mit Methanol kristallisiert.

Nach dem Umkristallisieren aus wenig Methanol schmelzen die hellbraunen Kristalle bei 73 - 76°; Ausbeute 11.2 g (78 %). Zur Analyse wird noch 2 mal aus Methanol umkristallisiert; gelbe Kristalle vom Schmp. 76.5 - 78°.

4.530 mg Subst.	11.845 mg CO_2	2.510 mg H_2O
$C_{17}H_{18}O_4$ (286.3)	Ber. C 71.31	H 6.34
	Gef. C 71.38	H 6.20

cis$^{4a.10a}$-9-Oxo-10-carbomethoxy-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren (XIII)

12 g XII werden mit 6 g Weichglaspulver gemischt und in einen 250-ccm-Rundkolben gegeben. Dieser wird am Rotationsverdampfer befestigt, in ein Ölbad getaucht und in langsame Drehung versetzt. Die Decarbonylierung ist i. Vak. bei einer Ölbadtemperatur von 130° nach 45 Min. beendet. Die erkaltete Schmelze wird 3 mal mit je 50 ccm Benzol ausgekocht. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels hinterbleibt eine braune Masse, die beim Anreiben mit Methanol erstarrt. Nach dem Umkristallisieren aus Methanol schmelzen die hellbraunen Kristalle bei 102 - 104°; Ausbeute 9.4 g (87 %). Zur Analyse wird noch 2 mal aus Methanol umkristallisiert; farblose Kristalle vom Schmp. 103 - 105°. Die methanol. Lösung von XIII färbt sich bei Zugabe eines Tropfens einer wäßr. $FeCl_3$-Lösung olivgrün.

4.892 mg Subst.	13.415 mg CO_2	2.970 mg H_2O
$C_{16}H_{18}O_4$ (258.3)	Ber. C 74.39	H 7.02
	Gef. C 74.86	H 6.80

cis$^{4a.10a}$-9-Oxo-10-carbomethoxy-10-(3-oxo-butyl)-1.2.3.4-4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren (XV)

In einem 50-ccm-Erlenmeyerkolben werden 2.5 g XIII in 20 ccm absol. Dioxan gelöst. Dazu gibt man 3 g frisch destilliertes Methyl-vinyl-keton und die Lösung von 100 mg käuflichem Natriummethylat in einer Mischung aus 10 ccm absol. Dioxan und 5 ccm absol. Methanol. Innerhalb 5 Min. steigt die Temperatur von 21° auf 27°, wobei sich die Lösung tiefrot färbt. Der Kolben wird bei Raumtemperatur 3 Tage gut verschlossen stehengelassen. Dann wird im Schütteltrichter mit 300 ccm Benzol versetzt und anschließend mit 300 ccm verd. Schwefelsäure geschüttelt. Mit 10-proz. NaCl-Lösung wird neutral gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und das Benzol abgezogen. Es verbleibt ein fast farbloses, zähes Öl, das nach dem Anreiben mit Methanol erstarrt. Aus 50 ccm Methanol erhält man 1.7 g farblose Kristalle vom Schmp. 116 - 117° und nach dem Einengen der Mutterlauge weitere 0.6 g vom Schmp. 115 - 116°; Gesamtausbeute 2.3 g (72 %). Zur Analyse wird noch 2 mal aus Methanol umkristallisiert; farblose Kristalle vom Schmp. 117 - 118°.

5.338 mg Subst.	14.270 mg CO_2	3.480 mg H_2O
$C_{20}H_{24}O_4$ (328.4)	Ber. C 73.14	H 7.37
	Gef. C 72.96	H 7.30

cis$^{4a.10a}$-9-Oxo-10-carbomethoxy-10-(3-oxo-5-carbomethoxy-pentyl)-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren (XVII)

3.9 g XIII und 2 g frisch destilliertes und mit Hydrochinon stabilisiertes Vinyl-(ß-carbomethoxy-äthyl)-keton

(III) werden in einer Mischung aus 10 ccm absol. Dioxan und 10 ccm absol. Methanol in einem 100-ccm-Erlenmeyerkolben gelöst. Dazu gibt man die Lösung von 100 mg käuflichem Natriummethylat in 15 ccm absol. Methanol. Die Luft wird durch Einblasen von Stickstoff verdrängt und der Kolben gut verschlossen bei Raumtemperatur 3 Tage stehengelassen. Dann wird am Rotationsverdampfer das Lösungsmittel des jetzt hellbraunen Kolbeninhalts bei Raumtemperatur abgezogen und das verbleibende braune Öl durch Digerieren mit 100 ccm Benzol in Lösung gebracht. In einem Schütteltrichter wird die benzol. Lösung 2 mal mit je 100 ccm 0.5 n-Natronlauge ausgezogen und mit Wasser neutral gewaschen. Nach dem Trocknen über Na_2SO_4 wird das Benzol am Rotationsverdampfer bei Raumtemperatur abgezogen. Der jetzt fast farblose, zähe Rückstand wird in 50 ccm absol. Benzol in der Kälte gelöst und auf eine neutrale Aluminiumoxid-Säule (WOELM; Akt. III) gegeben. Eluiert wird mit 300 ccm Benzol. Das Eluat wird in 4 Fraktionen zu je 50 ccm aufgefangen. Nach dem Abziehen des Benzols aus der 1. Fraktion verbleibt ein farbloses Öl, das den intensiven Geruch der Vinylkomponente aufweist und nicht zur Kristallisiation zu bringen ist. Aus der 2., 3. und 4. Fraktion erhält man eine farblose, zähe Masse, die beim Anreiben mit Petroläther/Äther (1 : 1) langsam kristallisiert. Die abgeschiedenen Kristalle werden abgesaugt und zeigen einen Schmp. von 69 - 75°; Ausbeute 2.6 g (43 %). Nach 3maligem Umkristallisieren aus Methanol schmelzen die farblosen Kristalle bei 80 - 82°.

5.013 mg Subst.	12.775 mg CO_2		3.250 mg H_2O	
4.434 mg Subst.	11.230 mg CO_2		2.650 mg H_2O	
$C_{23}H_{28}O_6$ (400.5)	Ber. C 68.98		H 7.05	
	Gef. C 69.54	69.09	H 7.25	6.69

trans$^{4a.10a}$-9-Oxo-10-(3-oxo-5-carbomethoxy-pentyl)-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren (XVIII)

In einem 250-ccm-Erlenmeyerkolben werden 11.4 g XI und 10.5 g frisch destilliertes und mit Hydrochinon stabilisiertes Vinyl-(ß-carbomethoxy-äthyl)-keton (III) in einer Mischung aus 100 ccm absol. Dioxan und 50 ccm absol. Methanol gelöst. Dazu gibt man die Lösung von 270 mg käuflichem Natriummethylat in 30 ccm absol. Methanol. Es tritt keine Erwärmung ein. Der Kolben wird 3 Tage gut verschlossen stehengelassen. Dann gießt man in einen Schütteltrichter, versetzt mit 400 ccm Benzol, extrahiert 2 mal mit je 200 ccm Wasser und wäscht die benzol. Phase mit 10-proz. NaCl-Lösung neutral. Nach dem Trocknen über Na_2SO_4 wird das Benzol i. Vak. abgezogen. Das hellbraune Öl erstarrt beim Abkühlen auf Zimmertemperatur und wird aus Methanol umkristallisiert. Ausbeute 12.9 g (72 %) vom Rohschmp. 94 - 96°. Zur Analyse wird noch 2 mal aus Methanol umkristallisiert; farblose Nadeln vom Schmp. 97 - 98°.

5.012 mg Subst.	13.540 mg CO_2	3.420 mg H_2O
$C_{21}H_{26}O_4$ (342.4)	Ber. C 73.66	H 7.66
	Gef. C 73.73	H 7.64

cis$^{4b.8a}$-2-Oxo-4a-carbomethoxy-9.10-benzo-2.3.4.4a.4b.5.6-7.8.8a-decahydro-phenanthren-essigsäure-(1) (XIX)

a) 1 g XVII wird in einem 100-ccm-Erlenmeyerkolben in einer Mischung aus 10 ccm absol. Benzol und 10 ccm absol. Methanol gelöst. Dazu gibt man die Lösung von 500 mg käuflichem Natriummethylat in 30 ccm absol. Methanol. Man läßt

bei Raumtemperatur 24 Stdn. stehen, zieht die Lösungsmittel am Rotationsverdampfer bei einer Wasserbadtemperatur von höchstens 30° ab und löst den Rückstand in 30 ccm Wasser. Die wäßr. Lösung gießt man in 20 ccm eiskalte 20-proz. Salzsäure, saugt die abgeschiedene hellbraune Säure XIX ab und kristallisiert aus 30-proz. Essigsäure um. Ausbeute 0.71 g (77 %) vom Rohschmp. 217 - 220°. Es wird noch 2 mal aus dem gleichen Lösungsmittel umkristallisiert; farblose Kristalle vom Schmp. 219 - 221°. Der Mischschmp. mit der nach b) dargestellten Säure zeigt keine Depression.

b) In einem 250-ccm-Dreihalskolben (Rührer, Tropftrichter, Thermometer, Anschützaufsatz und $CaCl_2$-Rohr) werden unter Rühren 9 g XIII und 7.5 g frisch destilliertes und mit Hydrochinon stabilisiertes Vinyl-(ß-carbomethoxy-äthyl)-keton (III) in einer Mischung aus 30 ccm absol. Benzol und 30 ccm absol. Methanol gelöst. Von einer Lösung von 5.4 g käuflichem Natriummethylat in 150 ccm absol. Methanol läßt man unter kräftigem Rühren auf einmal 15 ccm zulaufen, wobei die Temperatur des Kolbeninhalts innerhalb 5 Min. auf 32° steigt. Man rührt, bis sich der Kolbeninhalt auf Zimmertemperatur abgekühlt hat. Die restliche Natriummethylat-Lösung läßt man nun unter Rühren innerhalb 45 Min. zutropfen, wobei keine Temperaturänderung zu verzeichnen ist. Dann läßt man noch 18 Stdn. bei Raumtemperatur stehen. Das Lösungsmittelgemisch wird am Rotationsverdampfer bei einer Wasserbadtemperatur von höchstens 30° i. Vak. abgezogen, der Rückstand in 200 ccm Wasser gelöst und in einem Schütteltrichter 2 mal mit je 50 ccm Äther extrahiert. Die wäßr. Lösung wird am Rotationsverdampfer von den Ätherresten befreit und unter Rühren und Eiskühlung läßt man sie zu 100 ccm 20-proz. Salzsäure tropfen. Die sich schmierig ausscheidende hellbraune Säure XIX ballt sich beim Stehenlassen über

Nacht zu kleinen halbfesten Brocken zusammen, die auf einer Nutsche gesammelt werden. Die Substanz wird in 50 ccm 30-proz. Essigsäure gelöst und nach dem Stehenlassen über Nacht im Kühlschrank werden die abgeschiedenen Kristalle abgesaugt. Ausbeute 8.6 g (67 %) vom Rohschmp. 212 - 215°. Zur Analyse wird nacheinander aus 30-proz. Essigsäure und Methanol umkristallisiert; farblose Kristalle vom Schmp. 219 - 221°.

5.100 mg Subst.	13.370 mg CO_2	2.960 mg H_2O
$C_{22}H_{24}O_5$ (368.4)	Ber. C 71.72	H 6.57
	Gef. C 71.55	H 6.50

trans$^{4b.8a}$-2-Oxo-9.10-benzo-2.3.4.4a.4b.5.6.7.8.8a-decahydro-phenanthren-essigsäure-(1) (XX)

In einem 250-ccm-Rundkolben (Rührer, Tropftrichter, Thermometer, Anschützaufsatz und $CaCl_2$-Rohr) werden 3.5 g XI und 3.5 g frisch destilliertes und mit Hydrochinon stabilisiertes Vinyl-(ß-carbomethoxy-äthyl)-keton (III) unter Rühren in einer Mischung aus 50 ccm absol. Dioxan und 50 ccm absol. Methanol gelöst. Dazu tropft man innerhalb 1 Min. ein Zehntel der Lösung von 2 g käuflichem Natriumethylat in 100 ccm absol. Methanol, wobei sich die vorher blaßgelbe Lösung tiefbraun verfärbt. Nach 10 Min. läßt man die restliche Natriummethylat-Lösung innerhalb 5 Min. zutropfen. Es wird 1 Stde. gerührt, das Lösungsmittelgemisch am Rotationsverdampfer bei einer Wasserbadtemperatur von höchstens 30° entfernt, der Rückstand in 200 ccm Wasser aufgenommen und die wäßr. Phase dann nacheinander mit je 100 ccm Äther und Petroläther extrahiert. Beim Einrühren

der alkalischen Lösung in eisgekühlte verd. Salzsäure erhält man ein flockiges Produkt, das sich nach einiger Zeit zu dunkelbraunen, schmierigen Tropfen zusammenballt, die sich an der Glaswand und am Rührer festsetzen. Die wäßr. Phase wird dekantiert und das Rohprodukt in 300 ccm kalter verd. Na_2CO_3-Lösung aufgenommen. Die dunkelbraune Lösung wird nacheinander mit je 100 ccm Äther und Petroläther extrahiert und nach Zusatz von Tierkohle 1 Stde. bei Raumtemperatur gerührt. Die Tierkohle wird abgesaugt und die Säure XX durch Einrühren in verd. Salzsäure erneut gefällt. Das wiederum schmierig ausfallende Produkt wird über Nacht über der wäßr. Lösung stehengelassen und dann die nun halbfeste Masse abgesaugt. Nach dem Trocknen über KOH i. Vak. wird die harzige Substanz in der Kälte durch Digerieren in Methanol gelöst, wobei sich schon eine geringe Menge eines feinkörnigen, farblosen Niederschlages absetzt. Nach 3tägigem Stehenlassen wird der farblose Bodensatz von der dunkelbraunen Lösung abgesaugt und mit kaltem Methanol gut gewaschen; Ausbeute 0.87 g (18 %) vom Rohschmp. 227 - 230°. Nach 3 maligem Umkristallisieren aus Eisessig schmelzen die farblosen Kristalle bei 241 - 243°.

4.319 mg Subst.	12.180 mg CO_2	2.840 mg H_2O
$C_{20}H_{22}O_3$ (310.4)	Ber. C 77.39	H 7.14
	Gef. C 77.00	H 7.36

cis$^{4b.8a}$-4a-Carbomethoxy-9.10-benzo-3.4.4a.4b.5.6.7.8.8a-nonahydro-phenanthren-(4'.3':1.2)-6'-oxo-1'.5'.6'-trihydro-pyridazin (XXI)

0.5 g XIX werden in einem 100-ccm-Spitzkolben mit Rückflußkühler in 70 ccm Äthanol unter Erwärmen gelöst. Nach Zugabe von 1 ccm 80-proz. Hydrazinhydrat wird die Lösung im

Wasserbad 1 Stde. im Sieden gehalten. Die nach dem Stehenlassen über Nacht ausgefallenen, farblosen Kristalle werden auf einer Nutsche gesammelt. Ausbeute 0.46 g (92 %) vom Rohschmp. 225 - 230°. Nach 2maligem Umkristallisieren aus Propanol schmelzen die farblosen Kristalle bei 241 - 243° (Kofler).

4.994 mg Subst.	13.285 mg CO_2	2.940 mg H_2O
2.719 mg Subst.	0.204 ccm N_2	(30°, 721 mm)
$C_{22}H_{24}N_2O_3$ (364.4)	Ber. C 72.50	H 6.64 N 7.69
	Gef. C 72.62	H 6.59 N 8.02

trans$^{4b.8a}$-9.10-Benzo-3.4.4a.4b.5.6.7.8.8a-nonahydro-phenanthren-(4'.3':1.2)-6'-oxo-1'.5'.6'-trihydro-pyridazin (XXII)

0.3 g XX werden in einem 100-ccm-Spitzkolben mit Rückflußkühler in 60 ccm heißem Äthanol gelöst. Nach Zugabe von 1 ccm 80-proz. Hydrazinhydrat wird die Lösung auf dem Wasserbad 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Die nach dem Stehenlassen über Nacht ausgefallenen, farblosen Kristalle werden abgesaugt; Ausbeute 0.21 g (71 %) vom Rohschmp. 227 - 230°. Zur Analyse wird 2 mal aus 60-proz. Essigsäure umkristallisiert; farblose Nadeln vom Schmp. 232 - 235°.

4.360 mg Subst.	12.567 mg CO_2	2.866 mg H_2O
3.316 mg Subst.	0.277 ccm N_2	(24°, 716 mm)
$C_{20}H_{22}N_2O$ (306.4)	Ber. C 78.40 H 7.24	N 9.14
	Gef. C 78.66 H 7.35	N 9.05

cis$^{6.7}$-1-Hydroxy-3-oxo-5a-carbomethoxy-6.7-tetramethylen-3.4.5.5a.6.7-hexahydro-pyren (XXIII)

7 g XIX werden in einer 100-ccm-Polyäthylenflasche mit 70 ccm wasserfreier Flußsäure unter Umschütteln übergossen, wobei sich eine violettrote Lösung bildet. Die Flasche wird mit lose aufgesetztem Deckel 2 Tage stehengelassen. Hernach wird die überschüssige Flußsäure mit Preßluft abgeblasen und der braune Rückstand vorsichtig mit 25-proz. K_2CO_3-Lösung versetzt. Die sich bildenden, langsam erstarrenden Brocken werden mit einem Glasstab zerdrückt, um etwa eingeschlossene Flußsäure freizusetzen. Es wird abgesaugt und das auf dem Filter verbleibende dunkelbraune, amorphe Produkt aus Dioxan/N-Methyl-pyrrolidon (10 : 1) umkristallisiert. Ausbeute 5.2 g (78 %) vom Rohschmp. 265 - 270°. Zur Analyse wird noch 2 mal aus dem gleichen Lösungsmittelgemisch und dann noch aus Dioxan umkristallisiert; grüngelbe Kristalle vom Schmp. 272 - 273° (Kofler).

4.637 mg Subst.	12.815 mg CO_2	2.670 mg H_2O
$C_{22}H_{22}O_4$ (350.4)	Ber. C 75.41	H 6.33
	Gef. C 75.42	H 6.45

trans$^{6.7}$-1-Hydroxy-3-oxo-6.7-tetramethylen-3.4.5.5a.6.7-hexahydro-pyren (XXIV)

1.8 g XX werden in einer 100-ccm-Polyäthylenflasche mit 50 ccm wasserfreier Flußsäure unter Umschütteln übergossen, wobei sich eine gelbbraune Lösung bildet. Die Flasche wird mit lose aufgesetztem Deckel 1 Tag stehengelassen. Die Flußsäure wird abgeblasen und der dunkelbraune, feste Rückstand vorsichtig mit 20-proz. K_2CO_3-Lösung versetzt. Mit einem

Glasstab wird die Substanz von der Gefäßwand gelöst und gut zerdrückt, um etwa eingeschlossene Flußsäure freizusetzen. Es wird abgesaugt, das braune Rohprodukt in einer Porzellanschale mit einem Spatel fein zerrieben und dann mit etwas Wasser in eine 10-proz. K_2CO_3-Lösung, die sich in einem Becherglas befindet, gespült. Dieses wird 1 Stde. in das siedende Wasserbad gehängt, wobei das suspendierte Ketophenol XXIV mehrmals aufgerührt wird. Nach dem Abkühlen wird abgenutscht und der auf dem Filter verbleibende graugrüne Rückstand mit Wasser gut gewaschen und getrocknet. Ausbeute 1.4 g (82 %) vom Rohschmp. 324 - 333°. Zur Analyse wird 3 mal aus Eisessig/N-Methyl-pyrrolidon (4 : 1) umkristallisiert; dunkelgelbe Nadeln vom Schmp. 362 - 365° (Kupferblock).

4.277 mg Subst.	12.855 mg CO_2	2.640 mg H_2O
$C_{20}H_{20}O_2$ (292.4)	Ber. C 82.15	H 6.89
	Gef. C 82.03	H 6.91

1,2-Benzpyren (XXVI)

a) 1.35 g XXIII werden in einem 50-ccm-Spitzkolben mit 200 mg 27-proz. Pd/Kohle vermischt. Die Luft im Kolben wird durch vorsichtiges Einblasen von Stickstoff verdrängt und das Reaktionsgefäß mit einem 50 cm langen Steigrohr mit einem Querschnitt von 0.5 cm, das am oberen Ende mit einem Wattebausch abgedichtet ist, verschlossen. Dann wird im Salzbad 3 Stdn. auf 305 - 310° erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die in den oberen Teil des Kolbens und in das Steigrohr sublimierte blaßgelbe Substanz mit insgesamt 100 ccm Benzol herausgelöst. Das unlösliche Rohprodukt der Dehydrierung wird für die weiter unten beschriebene Zinstaub-Destillation verwendet. Die Lösung wird auf ein Volumen von etwa 30 ccm eingeengt und zur Reinigung an einer basischen

Aluminiumoxid-Säule (WOELM; Akt. I) chromatographiert. Eluiert wird mit 250 ccm Benzol. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels kristallisiert der farblose Rückstand schon im siedenden Wasserbad. Ausbeute 95 mg (9.9 %) vom Rohschmp. 174 - 176°. Zur Analyse wird 2 mal aus Äthanol/Benzol (4 : 1) umkristallisiert; farblose Nadeln vom Schmp. 175 - 178°. Der Mischschmp. mit nach b) dargestelltem 1.2-Benzpyren zeigt keine Depression.

4.598 mg Subst.	15.990 mg CO_2	1.970 mg H_2O
$C_{20}H_{12}$ (252.3)	Ber. C 95.21	H 4.79
	Gef. C 94.92	H 4.80

Pikrat:

20 mg analysenreines XXVI werden in 1 ccm Benzol gelöst und zu der Lösung von 20 mg Pikrinsäure in 2 ccm Benzol gegeben. Nach kurzem Stehenlassen kristallisiert das Pikrat in dunkelroten, verfilzten Nädelchen aus; Schmp. 228 - 229°. Es wird aus Benzol umkristallisiert; Schmp. 228 - 229° (Lit.[13] 229-230°, Lit.[59] 229-230°, Lit.[60] 228-229°, Lit.[61] 223-225°, Lit.[62] 226°).

4.906 mg Subst.	11.660 mg CO_2	1.460 mg H_2O
2.988 mg Subst.	0.230 ccm N_2	(22°, 738 mm)
$C_{26}H_{15}N_3O_7$ (481.4)	Ber. C 64.86	H 3.14 N 8.73
	Gef. C 64.86	H 3.33 N 8.65

59) J.W.Cook und C.L.Hewett, J.chem.Soc. [London] 1933, 401.
60) E.Ghigi, Atti X. Congr.Intern.Chimica, Roma, Vol. III, 178 (1938); C. 1939 II, 3984.
61) V.Weinmeyer, C. 1939 II, 230.
62) A.D.Campbell, J.chem.Soc. [London] 1954, 3659.

b) Das im Kolben verbliebene Gemisch aus Dehydrierungsprodukt (wahrscheinlich XXV) und Pd/Kohle wird in einer Reibschale mit 70 g analysenreinem Zinkstaub zu einer homogenen Masse gut verrieben und auf 15 Reagenzgläser verteilt. Die Luft wird durch Einblasen von Stickstoff verdrängt und jedes Reagenzglas mit einem Wattebausch verschlossen. In einer gerade entleuchteten Bunsenbrennerflamme wird unter stetem Drehen mit der Zinkstaub-Destillation begonnen. Wenn keine Substanz mehr abdestilliert, wird noch kurze Zeit auf Rotglut erhitzt, um die letzten Reste aus dem Zinkstaub zu vertreiben. Nach dem Abkühlen werden die Reagenzgläser unterhalb der heraufsublimierten Substanz abgeschnitten und die leicht gelben, teilweise auch braunen Kristalle mit Benzol herausgelöst. Die braune, stark grün fluoreszierende Lösung wird auf 50 ccm eingeengt und zur Reinigung an einer basischen Aluminiumoxid-Säule (WOELM; Akt. I) chromatographiert. Eluiert wird mit Benzol. Das Eluat wird in sieben Fraktionen zu je 25 ccm aufgefangen. In den ersten beiden Fraktionen findet man nach dem Abziehen des Benzols nur ölige Produkte, die nicht zur Kristallisation zu bringen sind. Aus der 3. Fraktion erhält man 33 mg farblose Kristalle vom Rohschmp. 170 - 175°. Nach 2maligem Umkristallisieren aus Äthanol/Benzol (4 : 1) erhält man 7 mg farblose Kristalle vom Schmp. 174.5 - 178° (Lit.[13] 178°, Lit.[59] 178 - 179°, Lit.[60] 174°, Lit.[61] 169 - 170°, Lit.[62] 175°). In den restlichen Fraktionen findet man geringe Mengen farbloser Kristalle, die auch nach dem Umkristallisieren aus obigem Lösungsmittelgemisch um über 10° tiefer schmelzen als das 1.2-Benzpyren.

4.700 mg Subst.	16.425 mg CO_2	2.050 mg H_2O
$C_{20}H_{12}$ (252.3)	Ber. C 95.21	H 4.79
	Gef. C 95.38	H 4.88

5-Chlormethyl-6.7.8.8a-tetrahydro-acenaphthen (XXXIII)

In einem 2-l-Dreihalskolben (Heizpilz, Rührer, Gaseinleitungsrohr und Rückflußkühler mit Gasableitungsschlauch) wird die Mischung aus 316 g Tetrahydro-acenaphthen (XXXII), 1 l konz. Salzsäure und 66 g Paraformaldehyd unter Einleiten von Chlorwasserstoff-Gas 7 Stdn. bei 65 - 75° gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur gießt man den Kolbeninhalt in 1.5 l Eiswasser, wobei sich braunes Öl abscheidet, das in 1.5 l Diisopropyläther aufgenommen und durch Schütteln mit 10-proz. NaCl-Lösung neutral gewaschen wird. Nach dem Trocknen über Na_2SO_4 wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer bei einer Wasserbadtemperatur von höchstens 35° (sonst tritt intensiver Geruch nach HCl infolge Verseifung durch Spuren von Wasser auf!) abgezogen. Der braune, ölige Rückstand wird im gleichen Volumen Petroläther aufgenommen. Nach 2wöchigem Stehenlassen im Kühlschrank (Tiefkühlfach!), wobei zwischendurch der Kolben umgeschwenkt wird, hat sich ein kompakter, hellbrauner Kristallkuchen abgeschieden. Die Mutterlauge wird dekantiert und getrennt aufgearbeitet. Das kristalline Produkt wird auf dem Wasserbad vorsichtig zum Schmelzen gebracht, in einen Claisenkolben übergeführt und i. Hochvak. destilliert; $Sdp._{0.02}$ 120 - 125°. Das in der Vorlage zu Kristallen erstarrende Produkt wird aus dem gleichen Volumen Petroläther (Stehenlassen im Tiefkühlfach) umkristallisiert. Nach dem Trocknen i. Hochvak. erhält man 171 g (41 %) farblose Kristalle vom Schmp. 68 - 71°. Es wird noch 1 mal aus viel Methanol umkristallisiert. Nach dem Trocknen über $CaCl_2$ und KOH im Vak.-Exsikkator schmelzen die farblosen Kristalle bei 72 - 73°; Ausbeute 129 g (31 %). Zur Analyse wird nacheinander aus Petroläther und Methanol umkristallisiert; Schmp. 72 - 73°.

5.020 mg Subst.	13.890 mg CO_2	3.270 mg H_2O
8.947 mg Subst.	6.190 mg AgCl	
$C_{13}H_{15}Cl$ (206.7)	Ber. C 75.53	H 7.31 Cl 17.15
	Gef. C 75.51	H 7.29 Cl 17.10

3.5-Bis-chlormethyl-6.7.8.8a-tetrahydro-acenaphthen (XXXIV)

Die bei der Aufarbeitung von XXXIII anfallende Mutterlauge wird am Rotationsverdampfer von der Hauptmenge Petroläther bei einer Wasserbadtemperatur von höchstens 35° befreit. Der dunkelbraune, ölige Rückstand wird i. Hochvak. fraktioniert. Einem niedrig siedenden Vorlauf folgen bei Sdp.$_{0.02}$ 125 - 134° 66 g eines farblosen Öles, das beim Anreiben langsam erstarrt. Durch Umkristallisieren läßt sich daraus kein über 66° schmelzendes Produkt isolieren. Ein Mischschmp. mit analysenreinem XXXIII zeigt nur eine Depression von 2°. Bei weiterem Erhöhen der Badtemperatur gehen dann bei 144 - 149°/0.02 Torr 14.5 g (3.2 %) blaßgelbes Öl über. Da der Destillationsrückstand sich bei einer Badtemperatur von über 190° zu zersetzen beginnt, muß die Fraktionierung jetzt abgebrochen werden. Beim Anreiben erstarrt das bei Raumtemperatur dickflüssige Öl zu einem fast farblosen Kristallkuchen. Zur Analyse wird nacheinander aus Petroläther und 2 mal aus Methanol umkristallisiert; farblose kleine Würfel vom Schmp. 75 - 76° (Mischschmp. mit XXXIII 51 - 56°).

4.556 mg Subst.	11.015 mg CO_2	2.590 mg H_2O
6.449 mg Subst.	7.150 mg AgCl	
$C_{14}H_{16}Cl_2$ (255.2)	Ber. C 65.89	H 6.32 Cl 27.79
	Gef. C 65.95	H 6.36 Cl 27.41

[6.7.8.8a-Tetrahydro-acenaphthyl-methyl-(5)] -malonsäure-diäthylester (XXXV)

In einem 1-l-Dreihalskolben (Rührer, Heizpilz, Tropftrichter und Rückflußkühler mit $CaCl_2$-Rohr) werden 14 g Natrium in 600 ccm absol. Äthanol unter Rühren gelöst. Dazu läßt man innerhalb 15 Min. 100 g frisch destillierten Malonsäurediäthylester tropfen. Anschließend wird die Heizung so reguliert, daß die Lösung nur schwach siedet und dann gibt man 104 g XXXIII in kleinen Anteilen so zu, daß die exotherme Reaktion nicht zu heftig wird. Die milchigtrübe, blaßgelbe Mischung wird noch 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Der Rückflußkühler wird dann durch einen Liebigkühler ersetzt und ungefähr 400 ccm Äthanol werden abdestilliert. Nach dem Erkalten wird der Kolbeninhalt auf ein Gemisch aus 150 ccm konz. Salzsäure und 1 l Eiswasser gegossen. Die organische Schicht wird in Benzol aufgenommen und die wäßr. mit 200 ccm Benzol geschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 10-proz. NaCl-Lösung neutral gewaschen, dann 2 mal mit je 200 ccm verd. Na_2CO_3-Lösung extrahiert und anschließend wieder mit 10-proz. NaCl-Lösung neutral gewaschen. Nach dem Trocknen über Na_2SO_4 wird das Benzol abgezogen. Der hellbraune, ölige Rückstand kristallisiert nach dem Anreiben zum größten Teil. Für die folgende Verseifung wird das Rohprodukt weiterverarbeitet. Zur Analyse wird eine kleine Menge 3 mal - das erste Mal unter Zusatz von Tierkohle - aus Petroläther umkristallisiert; farblose Kristalle vom Schmp. 41 - 42°.

4.636 mg Subst.	12.400 mg CO_2	3.390 mg H_2O
$C_{20}H_{26}O_4$ (330.4)	Ber. C 72.70	H 7.93
	Gef. C 73.00	H 8.18

[6.7.8.8a-Tetrahydro-acenaphthyl-methyl-(5)] -malonsäure

(XXXVI)

Zu der Mischung aus 1 l Äthanol und der Lösung von 84 g KOH in 150 ccm Wasser in einem 2-l-Dreihalskolben (Rührer, Tropftrichter, Rückflußkühler und Heizpilz) läßt man die Lösung von 158 g rohem XXXV in 200 ccm Äthanol unter kräftigem Rühren und Rückflussen innerhalb 30 Min. tropfen. Anschließend wird 3 Stdn. bei Siedetemperatur gerührt. Der Rückflußkühler wird dann durch einen Liebigkühler ersetzt und die Hauptmenge des Äthanols unter Rühren abdestilliert. Die verbleibende Lösung mit einem Volumen von ca. 400 ccm wird nach dem Abkühlen in 1.2 l Eiswasser gegossen. Die hellbraune wäßr. Lösung wird 2 mal mit je 200 ccm Diisopropyläther extrahiert und dann unter Eiskühlung in 600 ccm 10-proz. Salzsäure eingerührt. Die dabei anfallende, hellbraune Säure XXXVI wird abgesaugt, mit Wasser gut gewaschen und i. Vak. über P_2O_5 und KOH getrocknet. Ausbeute 107 g (78 %, bez. auf XXXIII) vom Rohschmp. 139 - 146°. Für die folgende Decarboxylierung wird das Rohprodukt eingesetzt. Zur Analyse wird aus Äthanol unter Zusatz von Tierkohle und 2 mal aus Benzol umkristallisiert; farblose Blättchen vom Schmp. 153 - 156° (unter Decarboxylierung zur Säure XXX).

4.320 mg Subst.	11.115 mg CO_2	2.450 mg H_2O
$C_{16}H_{18}O_4$ (274.3)	Ber. C 70.05	H 6.61
	Gef. C 70.22	H 6.35

ß-[6.7.8.8a-Tetrahydro-acenaphthyl-(5)] -propionsäure (XXX)

105 g rohes XXXVI (Schmp. 139 - 146°) werden in einem 500-ccm-Rundkolben mit aufgesetztem Steigrohr langsam auf 165° (Ölbadtemperatur) erhitzt. Bei 150° beginnt die CO_2-

Entwicklung, die nach 1 ½ Stdn. beendet ist. Die Temperatur wird dann noch 15 Min. auf 185° gesteigert, wobei aber fast keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur erstarrt die zähe, fast schwarze Masse vollständig. Durch Kochen unter Rückfluß wird das Rohprodukt in 300 ccm Methanol gelöst, nach Zugabe von 1 Eßlöffel Tierkohle noch 1 mal aufgekocht und die Lösung filtriert. Nach dem Stehenlassen über Nacht im Kühlschrank werden die braunen Kristalle abgesaugt und i. Vak. getrocknet. Rohausbeute 70.5 g (61 %) vom Schmp. 114 - 119°. Es wird noch 2 mal aus Methanol umkristallisiert; Ausbeute 51 g (44 %, bez. auf XXXIII); schwachbraune Blättchen vom Schmp. 126 - 127° (Lit.[27] 123 - 124°).

5.249 mg Subst.	14.982 mg CO_2	3.764 mg H_2O
$C_{15}H_{18}O_2$ (230.3)	Ber. C 78.23	H 7.88
	Gef. C 77.90	H 8.02

6.7.8.8a-Tetrahydro-acenaphthen-aldehyd-(5) (XXXVII)

In einem 500-ccm-Rundkolben (Rückflußkühler mit $CaCl_2$-Rohr) wird die Mischung aus 20.5 g XXXIII, 21 g Urotropin und 100 ccm absol. Chloroform auf dem Wasserbad 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer größtenteils abgezogen, wobei sich der Rückstand als zäher, hellbrauner Sirup durch eingeschlossene Gasblasen immer mehr ausdehnt. Das Chloroform läßt sich auf diese Weise nicht vollständig entfernen. Nach Zugabe von 250 ccm 50-proz. Essigsäure wird der Kolbeninhalt im elektrischen Heizpilz zunächst ohne Rückflußkühlung im Abzug solange zum Sieden erhitzt, bis die letzten Reste Chloroform vertrieben sind. Anschließend wird 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht und dann nach Zugabe von 50 ccm konz.

Salzsäure 10 Min. zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird in einem Scheidetrichter in 1 l Wasser gegossen. Das sich abscheidende braune Öl wird in 500 ccm Benzol aufgenommen. Die benzol. Lösung wird mit Wasser neutral gewaschen, dann mit verd. Na_2CO_3-Lösung ausgeschüttelt und anschliessend wieder mit Wasser neutral gewaschen. Nach dem Trocknen über Na_2SO_4 wird das Benzol abgezogen. Der hellbraune, ölige Rückstand kristallisiert nach dem Anreiben über Nacht fast vollständig zu hellgelben, kompakten Kristallen. Nach dem Umkristallisieren aus Methanol erhält man 11.5 g (61.8 %) blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 52 - 56°. Zur Analyse wird noch 2 mal aus Methanol umkristallisiert. Die erhaltenen farblosen Blättchen färben sich am Licht gelb; Schmp. 58 - 60°.

4.644 mg Subst.	14.295 mg CO_2	3.100 mg H_2O
$C_{13}H_{14}O$ (186.2)	Ber. C 83.83	H 7.58
	Gef. C 84.01	H 7.47

Das 2.4-Dinitro-phenylhydrazon kristallisiert aus Pyridin in dunkelroten Nadeln vom Schmp. 246 - 247° (Zers., Kupferblock).

4.300 mg Subst.	9.823 mg CO_2	1.803 mg H_2O
3.210 mg Subst.	0.441 ccm N_2	(25°, 741 mm)
$C_{19}H_{18}N_4O_4$ (366.4)	Ber. C 62.28	H 4.95 N 15.29
	Gef. C 62.34	H 4.69 N 15.34

6.7.8.8a-Tetrahydro-acenaphthen-carbonsäure-(5) (XXXVIII)

Zu der Lösung von 18.6 g XXXVII in 500 ccm Eisessig in einem 1-l-Dreihalskolben (Rührer und Tropftrichter) läßt

man unter Rühren und Kühlung mit Eiswasser die Lösung von 10.5 g $KMnO_4$ in 200 ccm Wasser innerhalb 30 Min. tropfen. Es wird noch 2 Stdn. gerührt und der abgeschiedene Braunstein abgesaugt. Die braune Lösung wird in Anteilen von 250 ccm in einem 2-l-Scheidetrichter jeweils mit 1 l verd. Salzsäure versetzt und mit insgesamt 600 ccm Diisopropyläther ausgeschüttelt. Die äther. Phase wird mit Wasser neutral gewaschen und 2 mal mit je 250 ccm verd. Na_2CO_3-Lösung extrahiert. Zur Entfernung der anhaftenden Ätherreste wird die wäßr. Phase mit 200 ccm Petroläther geschüttelt und das Produkt durch Einrühren der alkalischen Lösung in eine eisgekühlte Mischung aus konz. Salzsäure/Wasser (1 : 1) gefällt. Ausbeute 7.5 g (37 %); hellbraune Kristalle vom Schmp. 166 - 174°. Zur Analyse wird 3 mal aus 80-proz. Essigsäure umkristallisiert; farblose Blättchen vom Schmp. 183 - 185° (Lit.[31,32] 206°). Siehe Seite 33.

4.349 mg Subst.	12.330 mg CO_2	2.740 mg H_2O
$C_{13}H_{14}O_2$ (202.2)	Ber. C 77.20	H 6.98
	Gef. C 77.41	H 7.05

Acenaphthen-carbonsäure-(5)-methylester (XL)

In einem 500-ccm-Rundkolben (Rückflußkühler mit $CaCl_2$-Rohr) werden 15 g XXXVIII mit einer Mischung aus 300 ccm Methanol und 8 ccm konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die braune Lösungim Scheidetrichter mit 1 l Wasser verdünnt und der sich ölig abscheidende Ester in 350 ccm Benzol aufgenommen. Die benzol. Phase wird mit Wasser neutral gewaschen, mit 200 ccm verd. Na_2CO_3-Lösung extrahiert und wieder mit Wasser bis zur Neutralreaktion geschüttelt. Nach dem Trocknen über Na_2SO_4 wird das Lösungs-

mittel abgezogen. Es verbleibt ein dunkelbraunes Öl, das nicht zur Kristallisation zu bringen ist. Zur Reinigung wird die Substanz in 50 ccm Benzol aufgenommen und die Lösung auf eine Säule mit 70 g neutralem Aluminiumoxid (WOELM; Akt. II) gebracht. Eluiert wird mit 300 ccm Benzol. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man 13.5 g farbloses, leichtflüssiges Öl, das wiederum nicht kristallisiert.

Zur Dehydrierung wird das farblose Rohprodukt mit 3.9 g gepulvertem Schwefel in einem 50-ccm-Spitzkolben vermengt und die Mischung nach Zugabe eines Siedesteinchens mit aufgesetztem Steigrohr im Ölbad langsam erhitzt. Bei einer Temperatur von 195° beginnt eine kräftige H_2S-Entwicklung, die nach ca. 1 Stde. nachläßt. Die Badtemperatur wird dann noch 1 1/2 Stdn. auf 210° und weitere 15 Min. auf 240° gesteigert. Nach dem Abkühlen wird das zähe, schwarze Reaktionsprodukt in 100 ccm Benzol gelöst und zur Reinigung auf eine Säule mit 100 g neutralem Aluminiumoxid (WOELM; Akt. II) gebracht. Eluiert wird mit 400 ccm Benzol. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels kristallisiert der zähe, hellgelbe Rückstand beim Anreiben. Es wird aus Methanol umkristallisiert; Ausbeute 6.3 g (39.5 %, bez. auf XXXVIII) hellgelbe Blättchen vom Schmp. 69 - 72°. Zur Analyse wird noch 2 mal aus dem gleichen Lösungsmittel umkristallisiert; farblose Blättchen vom Schmp. 72 - 74° (Lit.[39] 73 - 74°, Lit.[40] 73°).

4.185 mg Subst.	12.210 mg CO_2		2.170 mg H_2O	
4.405 mg Subst.	12.735 mg CO_2		2.200 mg H_2O	
$C_{14}H_{12}O_2$ (212.2)	Ber. C 79.22		H 5.70	
	Gef. C 79.60	78.89	H 5.64	5.59

Acenaphthen-carbonsäure-(5) (XLI)

In einem 500-ccm-Rundkolben werden 5 g XL in 250 ccm Äthanol gelöst. Nach Zugabe der Lösung von 5 g KOH in 30 ccm

Wasser wird im Wasserbad 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Äthanol am Rotationsverdampfer abgezogen, der hellbraune, feste Rückstand in 300 ccm Wasser gelöst, die wäßr. Lösung nacheinander mit 150 ccm Benzol und 100 ccm Petroläther extrahiert. Die beim Einrühren in eiskalte verd. Salzsäure anfallende, kristalline Säure XLI wird abgesaugt, mit Wasser gut gewaschen und i. Vak. über KOH getrocknet; Ausbeute 4 g (83 %) hellbraune Kristalle vom Schmp. 191 - 194°. Aufeinanderfolgendes Umkristallisieren aus Eisessig, Methanol und Benzol/Petroläther (1 : 1) ergibt blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 216 - 218° (Lit.[43] 217°, Lit.[44] 215 - 217°, Lit.[45] 221 - 223°).

4.428 mg Subst.	12.760 mg CO_2	2.040 mg H_2O
$C_{13}H_{10}O_2$ (198.2)	Ber. C 78.77	H 5.09
	Gef. C 78.69	H 5.16

1'-Oxo-4.5-cyclopenteno-6.7.8.8a-tetrahydro-acenaphthen (XLII)

In einer 500-ccm-Polyäthylenflasche werden 46 g XXX unter Umschwenken mit 300 ccm wasserfreier Flußsäure übergossen, wobei sich sofort eine braune Lösung bildet. Nach 30 Min. wird die überschüssige Flußsäure mit Preßluft abgeblasen, der feste, braune Rückstand in 500 ccm Benzol aufgenommen und die Lösung unter Umrühren mit einem Glasstab vorsichtig (CO_2-Entwicklung) auf eine 20-proz. K_2CO_3-Lösung gegeben. Im Schütteltrichter wird die organische Phase noch 2 mal mit je 100 ccm 10-proz. K_2CO_3-Lösung extrahiert und dann mit Wasser neutral gewaschen. Die braune benzol. Lösung wird durch Abdestillieren des Benzols getrocknet und auf ein Volumen von ca. 150 ccm eingeengt. Nach dem Abkühlen wird sie zur Reinigung auf eine Säule mit 100 g neutralem Aluminiumoxid (WOELM; Akt. II) gebracht. Eluiert wird mit 500 ccm Benzol. Nach dem Ab-

ziehen des Lösungsmittels i. Vak. verbleibt ein hellgelbes Öl, das sofort zu farblosen Kristallen erstarrt; Ausbeute 39 g (92 %). Eine i. Hochvak. getrocknete Probe zeigt den Rohschmp. 112 - 116°. Zur Analyse wird 2 mal aus Methanol umkristallisiert; farblose Kristalle vom Schmp. 116 - 117.5° (Lit.[27] 113 - 115°).

4.697 mg Subst.	14.595 mg CO_2	3.110 mg H_2O
$C_{15}H_{16}O$ (212.3)	Ber. C 84.87	H 7.60
	Gef. C 84.80	H 7.41

Das 2.4-Dinitro-phenylhydrazon kristallisiert aus Pyridin in dunkelroten, verfilzten Nädelchen vom Schmp. 279 - 281° (Kofler).

4.178 mg Subst.	9.820 mg CO_2		1.920 mg H_2O
2.732 mg Subst.	0.360 ccm N_2		(27°, 720 mm)
$C_{21}H_{20}N_4O_4$ (392.4)	Ber. C 64.27	H 5.14	N 14.28
	Gef. C 64.15	H 5.15	N 14.21

Das Oxim kristallisiert aus Dioxan in farblosen Nadeln vom Schmp. 225 - 226° (Kofler) (Lit.[27] 224 - 225°).

4.558 mg Subst.	13.295 mg CO_2		3.010 mg H_2O
3.000 mg Subst.	0.161 ccm N_2		(26°, 721 mm)
$C_{15}H_{17}NO$ (227.3)	Ber. C 79.26	H 7.54	N 6.16
	Gef. C 79.60	H 7.39	N 5.81

1'-Oxo-2'-(3-oxo-5-carbomethoxy-pentyl)-6.7.8.8a-tetrahydro-4.5-cyclopenteno-acenaphthen (XLIV)

In einem 250-ccm-Dreihalskolben (Rührer, Thermometer, Anschützaufsatz mit Tropftrichter und $CaCl_2$-Rohr) werden 5 g XLIII in 50 ccm absol. Pyridin unter Erwärmen und Rühren gelöst. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird mit 4 g frisch destilliertem und mit Hydrochinon stabilisiertem Vinyl-(ß-carbomethoxy-äthyl)-keton (III) versetzt. Innerhalb 1 Min. läßt man die Lösung von 100 mg käuflichem Natriummethylat in 20 ccm absol. Methanol unter Rühren zutropfen, wobei die Farbe von Hellgelb nach Tiefbraun umschlägt und die Temperatur des Kolbeninhalts von 22° auf 24° seigt. Es wird noch 1 Stde. gerührt, über Nacht stehengelassen, die Lösungsmittel am Rotationsverdampfer bei einer Wasserbadtemperatur von höchstens 35° abgezogen und der dunkelbraune, ölige Rückstand in 300 ccm Benzol aufgenommen. Die benzol. Phase wird 2 mal mit je 100 ccm verd. Natronlauge extrahiert und mit Wasser neutral gewaschen. Nach dem Trocknen über Na_2SO_4 wird die benzol. Lösung auf ca. 50 ccm eingeengt und zur Reinigung auf eine Säule mit 100 g neutralem Aluminiumoxid (WOELM; Akt. III) gebracht. Eluiert wird mit 350 ccm Benzol. Das hellgelbe Eluat hinterläßt nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels ein hellgelbes, schwach nach III riechendes Öl, das beim Anreiben erstarrt. Es wird aus Methanol umkristallisiert; Ausbeute 4.1 g (57 %) als blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 68 - 70°. Zur Analyse wird noch 2 mal aus dem gleichen Lösungsmittel umkristallisiert; farblose Kristalle vom Schmp. 70 - 72°.

4.611 mg Subst.	12.625 mg CO_2	3.170 mg H_2O
$C_{22}H_{26}O_4$ (354.4)	Ber. C 74.55	H 7.39
	Gef. C 74.74	H 7.70

6-Oxo-1'.2'.3'.4'.6.7.8.8a-octahydro-3.4'-ace-1.2-benzo-fluoren-essigsäure-(5) (XLV)

a) In einem 250-ccm-Dreihalskolben (Rührer, Thermometer, Anschützaufsatz mit Tropftrichter und $CaCl_2$-Rohr) werden 3.5 g XLIV bei Raumtemperatur unter Rühren in einer Mischung aus 50 ccm absol. Methanol und 50 ccm absol. Pyridin gelöst. Dazu läßt man innerhalb 5 Min. unter kräftigem Rühren die Lösung von 2.5 g käuflichem Natriummethylat in 100 ccm absol. Methanol tropfen, wobei sich der Kolbeninhalt dunkelbraun färbt und die Temperatur von 23° auf 27° steigt. Man läßt über Nacht stehen, zieht die Lösungsmittel am Rotationsverdampfer bei einer Wasserbadtemperatur von höchstens 35° ab und nimmt den festen, braunen Rückstand in 300 ccm Wasser auf. Die wäßr. Lösung wird im Scheidetrichter nacheinander mit je 100 ccm Äther und Petroläther extrahiert. Die beim Einrühren der alkalischen Lösung in 400 ccm eisgekühlte, verd. Salzsäure anfallende kristalline, braune Säure XLV schmilzt nach dem Trocknen bei 132 - 157°. Das Rohprodukt wird in einem Erlenmeyerkolben mit 30 ccm Methanol digeriert und unter diesem Lösungsmittel über Nacht stehengelassen. Der nach dem Absaugen auf dem Filter verbleibende, fast farblose Rückstand zeigt einen Schmp. von 222 - 226°; Ausbeute 2.1 g (62 %). Zur Analyse wird 2 mal aus Eisessig umkristallisiert; farblose Kristalle vom Schmp. 227 - 230°.

4.467 mg Subst.	12.775 mg CO_2	2.720 mg H_2O
$C_{21}H_{22}O_3$ (322.4)	Ber. C 78.23	H 6.88
	Gef. C 78.04	H 6.81

b) In einem 250-ccm-Dreihalskolben (Rührer, Thermometer, Anschützaufsatz mit Tropftrichter und $CaCl_2$-Rohr) werden 7.2 g XLIII in 100 ccm absol. Pyridin unter Erwärmen

gelöst. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird mit 6 g frisch destilliertem und mit Hydrochinon stabilisiertem Vinyl-(ß-carbomethoxy-äthyl)-keton (III) versetzt. Innerhalb 1 Min. läßt man unter kräftigem Rühren 5 ccm einer Lösung von 8 g käuflichem Natriummethylat in 200 ccm absol. Methanol zutropfen. Dabei steigt die Temperatur von 21° auf 26° und die Lösung färbt sich dunkelbraun. Es wird 30 Min. gerührt und dann läßt man den Rest der methanol. Natriummethylat lösung innerhalb 5 Min. zutropfen. Nach dem Stehenlassen über Nacht wird analog a) aufgearbeitet. Das nach dieser Vorschrift beim Ausfällen manchmal schmierig anfallende, braune, sich zusammenballende Rohprodukt wird von der wäßr. Phase durch Dekantieren getrennt und dann mit Methanol digeriert, wobei XLV in fast farblosen Kristallen vom Rohschmp. 220 - 226° erhalten wird; Ausbeute 5.7 g (58 %). Der Schmp. der reinen Substanz stimmt mit dem der nach a) erhaltenen überein und der Mischschmp. zeigt keine Depression.

1'.2'.3'.4'.7.8.8a-Heptahydro-3.4'-ace-1.2-benzo-fluoren-(4".3":5.6)-6"-oxo-1".5".6"-trihydro-pyridazin (XLVI)

In einem 250-ccm-Spitzkolben werden 0.8 g XLV im Wasserbad durch Kochen unter Rückfluß in 80 ccm Äthanol gelöst. Nach Zugabe von 2 ccm 80-proz. Hydrazinhydrat wird die Lösung noch 2 Stdn. im Sieden gehalten. Durch Abdestillieren des Äthanols wird auf ca. 30 ccm eingeengt. Nach dem Stehenlassen über Nacht werden die abgeschiedenen hellbraunen Kristalle abgesaugt und mit Methanol gut gewaschen; Ausbeute 0.68 g (87 %) vom Rohschmp. 221 - 224°. Zur Analyse wird 3 mal - davon 2 mal unter Zusatz von Tierkohle - aus Propanol/N-Methyl-pyrrolidon (3 : 1) umkristallisiert; bräunliche Würfel vom Schmp. 243 - 245°.

4.402 mg Subst.	12.782 mg CO_2	2.734 mg H_2O
3.203 mg Subst.	0.267 ccm N_2	(24°, 724 mm)
$C_{21}H_{22}N_2O$ (318.4)	Ber. C 79.21	H 6.96 N 8.80
	Gef. C 79.24	H 6.95 N 9.13

6-Oxo-1'.2'.3'.4'.6.7.8.8a-octahydro-3.4'-ace-1.2-benzo-fluoren-essigsäure-(5)-äthylester (IL)

In einem 250-ccm-Rundkolben (Rückflußkühler mit $CaCl_2$-Rohr) werden 6 g XLV mit einer Mischung aus 150 ccm absol. Äthanol und 5 ccm konz. Schwefelsäure im Wasserbad 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wird die dunkelbraune Lösung im Scheidetrichter mit 300 ccm Benzol versetzt und dann 2 mal mit je 400 ccm Wasser geschüttelt. Die benzol. Phase wird mit verd. Na_2CO_3-Lösung extrahiert und mit Wasser neutral gewaschen. Nach dem Trocknen über Na_2SO_4 wird das Lösungmittel abgezogen, der dunkelbraune, ölige, nicht kristallisierende Rückstand in 40 ccm Benzol aufgenommen und zur Reinigung auf eine Säule mit 70 g neutralem Aluminiumoxid (WOELM; Akt. II) gebracht. Eluiert wird mit 300 ccm Benzol. Das nach dem Abziehen des Lösungsmittels verbleibende, hellbraune Öl wird nach dem Anreiben mit Äthanol und Stehenlassen im Kühlschrank langsam kristallin. Die abgeschiedenen, blaßgelben Kristalle werden abgesaugt; Ausbeute 2.8 g (42 %) vom Schmp. 112 - 115°. Zur Analyse wird noch 2 mal aus Äthanol umkristallisiert; blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 115 - 116°.

4.256 mg Subst.	12.220 mg CO_2	2.880 mg H_2O
$C_{23}H_{26}O_3$ (350.4)	Ber. C 78.82	H 7.48
	Gef. C 78.36	H 7.58

6-Oxo-1'.2'.3'.4'.6.7.8.8a-octahydro-3.4'-ace-1.2-benzo-fluoren-essigsäure-(5)-äthylester-äthylendithio-ketal (L)

3 g fein gepulvertes IL vom Schmp. 112 - 115° werden in einem 25-ccm-Spitzkölbchen mit 4 ccm Dithioäthylenglykol zu einem Brei vermengt, wobei ein Teil von IL in Lösung geht. Nach Zugabe von 2 ccm BF_3-Ätherat entsteht sofort eine rotbraune Lösung, die sich schwach erwärmt und nach 3 Stdn. undurchsichtig, dunkelbraunviolett geworden ist. Nach 2 Tagen werden die abgeschiedenen braunen Kristalle abgesaugt. Ausbeute 1.4 g (38 %) vom Rohschmp. 123 - 127°. Zur Analyse wird 3 mal - das erste Mal unter Zusatz von Tierkohle - aus Äthanol/Benzol (8 : 1) umkristallisiert; blaßgelbe Würfel vom Schmp. 138 - 140°.

4.759 mg Subst. 12,315 mg CO_2 3.000 mg H_2O
6.272 mg Subst. 2.936 ccm n/50 J_2

$C_{25}H_{30}O_2S_2$ (426.7) Ber. C 70.38 H 7.09 S 15.03
Gef. C 70.63 H 7.05 S 15.13

6-Oxo-1'.2'.3'.4'.6.7.8.8a-octahydro-3.4'-ace-1.2-benzo-fluoren-essigsäure-(5)-methylester (LI)

In einem 250-ccm-Rundkolben (Rückflußkühler mit $CaCl_2$-Rohr) werden 6.5 g XLV mit einer Mischung aus 100 ccm Methanol und 5 ccm konz. Schwefelsäure im Wasserbad 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die dunkelbraune Mischung im Scheidetrichter mit 350 ccm Benzol versetzt und 2 mal mit je 400 ccm Wasser geschüttelt. Die benzol. Phase wird mit 200 ccm verd. Na_2CO_3-Lösung extrahiert und mit Wasser neutral gewaschen. Nach dem Trocknen über Na_2SO_4 wird das Lösungsmittel i. Vak.

abgezogen und der beim Anreiben sofort kristallisierende, dunkelbraune Rückstand in 70 ccm Benzol aufgenommen und zur Reinigung auf eine Säule mit 70 g neutralem Aluminiumoxid (WOELM; Akt. II) gegeben. Eluiert wird mit 300 ccm Benzol. Das nach dem Abziehen des Lösungsmittels verbleibende gelbbraune, zähe Öl kristallisiert beim Anreiben mit Methanol sofort. Nach dem Umkristallisieren aus Methanol erhält man blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 139 - 141°; Ausbeute 5.3 g (78 %). Zur Analyse wird noch 2 mal aus Methanol umkristallisiert; blaßgelbe Nadeln vom Schmp. 141.5 - 143°.

4.384 mg Subst.	12.610 mg CO_2	2.770 mg H_2O
$C_{22}H_{24}O_3$ (336.4)	Ber. C 78.54	H 7.19
	Gef. C 78.51	H 7.07

6-Oxo-1'.2'.3'.4'.6.7.8.8a-octahydro-3.4'-ace-1.2-benzo-fluoren-essigsäure-(5)-methylester-äthylendithio-ketal (LII)

In einem 50-ccm-Spitzkölbchen werden 5 g LI mit 6 ccm Dithioäthylenglykol zu einem Brei vermengt. Nach Zugabe von 3 ccm BF_3-Ätherat löst sich LI nur teilweise. Beim vorsichtigen Erwärmen des Kolbeninhalts durch Einstellen in heißes Wasser geht alles in Lösung. Die dunkelbraune, sich nach tiefviolett verfärbende Reaktionsmischung wird 2 Tage bei Raumtemperatur im Abzug stehengelassen. Die abgeschiedenen braunen Kristalle werden abgesaugt und mit kaltem Methanol gut gewaschen; Ausbeute 4.8 g (78 %) vom Rohschmp. 148 - 154°. Zur Analyse wird 3 mal - das erste Mal unter Zusatz von Tierkohle - aus Benzol/Methanol (1 : 1) umkristallisiert; farblose Nadeln vom Schmp. 160 - 161°.

4.960 mg Subst. 12.675 mg CO_2 3.030 mg H_2O
8.111 mg Subst. 8.960 mg $BaSO_4$

$C_{24}H_{28}O_2S_2$ (412.6) Ber. C 69.88 H 6.84 S 15.45
Gef. C 69.76 H 6.84 S 15.17

1'.2'.3'.4'.6.7.8.8a-Octahydro-3.4'-ace-1.2-benzo-fluoren-essigsäure-(5)-methylester (LIII)

In einem 500-ccm-Rundkolben (Rückflußkühler und Heizpilz) werden 2 g LII in 200 ccm Benzol + 100 ccm Methanol gelöst. Nach Zugabe von 30 ccm einer dickflüssigen, methanol. Raney-Nickel-Suspension wird 8 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Wegen des starken Stoßens des Kolbeninhalts müssen Kolben und Rückflußkühler gut eingespannt werden. Durch Verwendung von Holzstäbchen kann das Stoßen etwas gemindert werden. Die verwendete Raney-Nickel-Suspension erhält man aus der käuflichen, wäßr. durch 6maliges Aufschlämmen mit Methanol unter jeweiligem Dekantieren des nach dem Absitzen des Nikkels überstehenden Lösungsmittels. Nach dem Erkalten wird die überstehende Lösung dekantiert und das im Kolben verbliebene Raney-Nickel 2 mal mit je 150 ccm Benzol ausgekocht. Die vereinigten Lösungen werden von noch darin enthaltenem, fein verteiltem Nickel abgenutscht und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Es verbleibt ein hellgelbes Öl, das nicht zur Kristallisation zu bringen ist. Es wird in 30 ccm Benzol gelöst und zur Reinigung auf eine Säule mit 70 g neutralem Aluminiumoxid (WOELM; Akt. II) gebracht. Eluiert wird mit 300 ccm Benzol. Das nach dem Abziehen des Benzols erhaltene farblose Öl wird in Methanol gelöst. Die nach 3tägigem Stehenlassen im Kühlschrank ausgefallenen farblosen Kristalle werden abgesaugt; Ausbeute 0.74 g (47 %) vom Schmp. 117 - 119°. Zur Analyse wird noch 2 mal aus Methanol umkristallisiert; farblose, verfilzte

Nadeln vom Schmp. 120 - 121°.

4.529 mg Subst.	13.600 mg CO_2	3.240 mg H_2O
$C_{22}H_{26}O_2$ (322.4)	Ber. C 81.95	H 8.13
	Gef. C 81.96	H 8.01

1',2',3',4',6,7,8,8a-Octahydro-3,4'-ace-1,2-benzo-fluoren-essigsäure-(5) (LIV)

1.9 g LIII werden in einem 250-ccm-Rundkolben in einer Mischung aus 150 ccm Äthanol und 2 g KOH in 20 ccm Wasser gelöst und 4 Stdn. im Wasserbad unter Rückfluß gekocht. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wird der feste, braune Rückstand in 200 ccm Wasser aufgenommen und die Lösung nacheinander mit je 100 ccm Äther und Petroläther extrahiert. Unter Rühren läßt man die alkalische Lösung in 300 ccm eiskalte verd. Salzsäure tropfen, wobei die Säure LIV ausfällt. Das hellbraune, kristalline Rohprodukt vom Schmp. 158 - 172° wird aus 80-proz. Essigsäure umkristallisiert; Ausbeute 1.4 g (77 %) vom Schmp. 180 - 188°. Zur Analyse wird noch 2 mal aus 80-proz. Essigsäure - das erste Mal unter Zusatz von Tierkohle - umkristallisiert; hellbraune Kristalle vom Schmp. 185 - 192°.

4.506 mg Subst.	13.586 mg CO_2		3.143 mg H_2O	
5.000 mg Subst.	14.980 mg CO_2		3.350 mg H_2O	
$C_{21}H_{24}O_2$ (308.4)	Ber. C 81.78		H 7.84	
	Gef. C 82.29	81.78	H 7.80	7.50

6-Oxo-1'.2'.3'.4'.6.7.8.8a-octahydro-3.4'-ace-1.2-benzo-fluoren-essigsäure-(5)-äthylendithio-ketal (LVII)

11 g XLV werden in einem 250-ccm-Spitzkolben durch Kochen unter Rückfluß in 100 ccm Eisessig gelöst. Nach dem Abkühlen auf 40 - 50° gibt man unter Umschwenken 12 ccm Dithioäthylenglykol und 10 ccm BF_3-Ätherat hinzu. Dabei färbt sich die Lösung sofort dunkelbraun. Der Kolben wird bis zum Abkühlen des Inhalts auf Raumtemperatur mit lose aufgesetztem Korkstopfen vor ein Abzugsloch gestellt, dann luftdicht verschlossen und 2 Tage stehengelassen. Die sich aus der inzwischen intensiv tintenblau gefärbten Lösung abgeschiedenen, blauschwarzen Kristalle werden abgenutscht und mit Methanol gründlich gewaschen. Beim Liegenlassen an der Luft wechselt die Farbe des Rohproduktes an der Oberfläche der Kristalle langsam nach Hellbraun. Ausbeute 12.1 g (89 %) vom Rohschmp. 232 - 234°. Nach 3maligem Umkristallisieren - davon 2 mal unter Zusatz von Tierkohle - aus Eisessig/N-Methyl-pyrrolidon (4 : 1) erhält man braune Würfel vom Schmp. 237 - 240° (Kofler), die beim Zerdrücken mit dem Spatel ein farbloses Pulver ergeben.

4.294 mg Subst.	10.821 mg CO_2	2.575 mg H_2O
9.291 mg Subst.	10.690 mg $BaSO_4$	
$C_{23}H_{26}O_2S_2$ (398.7)	Ber. C 69.30	H 6.57 S 16.09
	Gef. C 68.78	H 6.71 S 15.81

1'.2'.3'.4'.4b.5.6.7.8.8a-Decahydro-3.4'-ace-1.2-benzo-fluoren-essigsäure-(5) (LVIII)

In einem 2-l-Dreihalskolben (Rührer, Thermometer und Heizpilz) werden in 1.2 l 10-proz. wäßr. Natronlauge 100 ccm

einer käuflichen, dickflüssigen, wäßr. Raney-Nickel-Suspension unter Rühren aufgeschlämmt. Nach dem Erwärmen auf 90° wird die bis zur Homogenität in einer Reibschale verriebene, feinpulvrige Mischung von 2 g XLV und 100 g Raney-Nickel-Legierung unter intensivem Rühren in kleinen Portionen innerhalb 1 1/2 bis 2 Stdn. derart eingetragen, daß bei abgeschalteter Heizung die Temperatur des Kolbeninhalts nicht unter 85° absinkt. Das lästige Schäumen der Reaktionsmischung läßt sich durch Zugabe einiger Tropfen Isoamylalkohol jeweils für einige Min. unterbinden. Anschließend wird noch 5 Stdn. bei 85 - 90° gerührt. Der Rührer wird abgestellt und nach dem Absitzen des fein verteilten Nickels die überstehende Lösung dekantiert. Der metallische Rückstand wird mit 1.3 l Wasser versetzt, die Suspension unter Rühren auf 90° erhitzt, absitzengelassen und wieder dekantiert. Dies wird solange wiederholt - wobei beim vierten Mal 100 ccm verd. Natronlauge zugesetzt werden - bis beim Ansäuern der abgetrennten wäßr. Lösung keine organische Substanz mehr ausfällt, was meist beim sechsten Mal erreicht ist. Die wäßr. Lösungen werden durch Eingießen in eine eiskalte Mischung aus konz. Salzsäure und Wasser (1 : 1) angesäuert. Die nach dem Auflösen des ausgefallenen Aluminiumhydroxidgels erhaltenen kristallinen, manchmal durch beim Dekantieren mitgerissenes Nickel dunkel gefärbten Niederschläge werden auf einer Nutsche gesammelt und getrocknet. Das Rohprodukt wird in Aceton aufgenommen und die Lösung vom ungelöst gebliebenen Nickel abgesaugt. Man läßt unter Rühren zu eisgekühlter verd. Salzsäure tropfen und erhält LVIII in farblosen Kristallen vom Rohschmp. 158 - 167°; Ausbeute 0.58 g (37 %). Zur Analyse wird 3 mal aus 80-proz. Essigsäure umkristallisiert; farblose Kristalle vom Schmp. 190 - 194°.

4.528 mg Subst.	13.420 mg CO_2	3.410 mg H_2O
$C_{21}H_{26}O_2$ (310.4)	Ber. C 81.25	H 8.44
	Gef. C 80.88	H 8.43

12-Oxo-2a.3.4.5.6b.7.8.9.10.10a.11.12-dodekahydro-6.7-methylen-cholanthren (LIX)

1.8 g gut getrocknetes LVIII wird als Rohprodukt bei Raumtemperatur in einer weithalsigen Polyäthylenflasche mit 30 ccm wasserfreier Flußsäure übergossen, wobei sich sofort eine dunkelbraune Lösung bildet, die nur einen geringen, flockigen Bodensatz aufweist. Nach 1 Stde. wird die Flußsäure mit Preßluft abgeblasen und der dunkelbraune, ölige Rückstand in 250 ccm Benzol aufgenommen. Die benzol. Lösung wird 3 mal mit verd. K_2CO_3-Lösung geschüttelt und mit Wasser neutral gewaschen. Nach dem Trocknen über Na_2SO_4 wird das Lösungsmittel abgezogen, der dunkelbraune, ölige Rückstand in 40 ccm Benzol/Petroläther (1 : 1) gelöst und zur Chromatographie auf eine Säule mit 80 g neutralem Aluminiumoxid (WOELM; Akt. II) gebracht. Eluiert wird mit dem gleichen Lösungsmittelgemisch. Das nach dem Abziehen des Lösungsmittels erhaltene, fast farblose Öl erstarrt nach dem Anreiben langsam. Es wird in Petroläther aufgenommen und die nach mehrtägigem Stehenlassen im Kühlschrank in kompakten, an der Glaswand haftenden Drusen ausgefallenen Kristalle werden abgesaugt und getrocknet; Ausbeute 1.32 g (78 %) vom Schmp. 104 - 109°. Zur Analyse wird noch 2 mal aus Äthanol umkristallisiert; farblose Kristalle vom Schmp. 120 - 122°.

4.587 mg Subst.	14.500 mg CO_2	3.350 mg H_2O
$C_{21}H_{24}O$ (292.4)	Ber. C 86.25	H 8.27
	Gef. C 86.26	H 8.17

Thermoelektrische Molekulargewichtsbestimmung[xxx]:

xxx) Ausgeführt mit einem Mechrolab Dampfdruck-Osmometer Modell 301 A.

31.29 mg Subst. 5 ccm $CHCl_3$ 37° 0.0213 molar

Ber. MG 292.4

Gef. MG 293.8 (Fehler: + 0.48 %)

Das 2.4-Dinitro-phenylhydrazon kristallisiert aus Pyridin/Äthanol (2 : 1) in dunkelroten Schuppen vom Schmp. 265 - 270° (Zers., Kofler).

4.852 mg Subst. 12.183 mg CO_2 2.487 mg H_2O

2.696 mg Subst. 0.291 ccm N_2 (25°, 729 mm)

$C_{27}H_{28}N_4O_4$ (472.5) Ber. C 68.62 H 5.97 N 11.86

Gef. C 68.53 H 5.73 N 11.86

2a.3.4.5.6b.7.8.9.10.10a.11.12-Dodekahydro-6.7-methylencholanthren (LX)

In einem 100-ccm-Spitzkolben mit Steigrohr wird die Mischung aus 0,4 g LIX, 2 ccm 80-proz. Hydrazinhydrat, 10 ccm Diäthylenglykol und 0.5 g KOH bei einer Ölbadtemperatur von 150° 2 Stdn. zum Sieden erhitzt. Aus der braunen Lösung wird anschließend nach Abnahme des Steigrohrs durch langsame Steigerung der Ölbadtemperatur auf 200° das überschüssige Hydrazinhydrat entfernt. Nach Erhöhung der Badtemperatur auf 250 - 260° wird noch 2 1/2 Stdn. zur Zersetzung des Hydrazons gerückflußt. Die erkaltete, braune Lösung wird in verd. Salzsäure gegossen, wobei sich ein hellbraunes Öl abscheidet. Man nimmt es in 200 ccm Benzol auf, wäscht mit verd. Salzsäure und dann mit Wasser neutral. Das nach dem Abziehen des Lösungsmittels verbleibende, braune Öl ist nicht zur Kristallisation zu bringen. Es wird in 30 ccm Benzol aufgenommen und zur Reinigung auf eine Säule mit 40 g neutralem Aluminiumoxid (WOELM;

Akt. II) gegeben. Eluiert wird mit 150 ccm Benzol. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man 0.34 g farbloses Öl, das nicht kristallisiert. 70 mg davon werden in 30 ccm Petroläther gelöst und zur Chromatographie auf eine Säule mit 40 g neutralem Aluminiumoxid (WOELM; Akt. II) gebracht. Eluiert wird mit Benzol/Petroläther (1 : 10). Aus der 4. Fraktion des in 6 Anteilen von je 50 ccm aufgefangenen Eluats erhält man nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels ein farbloses Öl, das beim Anreiben langsam kristallisiert. Es wird aus Äthanol (Kühlschrank) umkristallisiert; farblose Kristalle vom Schmp. 102 - 105°. In der 3., 5. und 6. Fraktion des Eluats findet man geringe Mengen öliger Substanz, die jedoch nicht kristallisieren.

4.814 mg Subst.	15.911 mg CO_2	4.013 mg H_2O
$C_{21}H_{26}$ (278.4)	Ber. C 90.59	H 9.41
	Gef. C 90.65	H 9.32

6.7-Methylen-cholanthren (LXI)

a) In einem 100-ccm-Spitzkolben mit Steigrohr werden 0.35 g LIX mit 100 mg 27-proz. Pd/Kohle vermengt und nach dem Verdrängen der Luft durch vorsichtiges Einblasen von Stickstoff 2 Stdn. im Salzbad auf 300 - 310° erhitzt. Das erkaltete Reaktionsprodukt wird im Kolben vorsichtig mit einem Spatel zerkleinert und im Wasserbad mit 80 ccm Benzol 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die erkaltete, am Tageslicht dunkelblau fluoreszierende Lösung wird zur Reinigung auf eine Säule mit 100 g neutralem Aluminiumoxid (WOELM; Akt. II) gebracht, die mit 300 ccm Benzol eluiert wird. Das gelbe Eluat zeigt im Tageslicht bei Raumtemperatur nur eine schwache, violette Fluoreszens. Bei Siedetemperatur oder unter UV-Licht fluoresziert die Lösung dagegen intensiv blauviolett. Der nach dem Abdestillieren des Ben-

zols verbleibende orangefarbene, feste Rückstand zeigt einen Rohschmp. von 181 - 187°. Er wird 2 mal aus Benzol/Äthanol (1 : 1) umkristallisiert; Ausbeute 67 mg (21 %) hellgelbe feine Stäbchen vom Schmp. 205 - 207°.

4.237 mg Subst.	14.715 mg CO_2	2.000 mg H_2O
$C_{21}H_{14}$ (266.3)	Ber. C 94.70	H 5.30
	Gef. C 94.80	H 5.28

Thermoelektrische Molekulargewichtsbestimmung[xxx]:

23.82 mg Subst.	5 ccm Benzol	37° 0.0178 molar
	Ber. MG 266.3	
	Gef. MG 267.6 (Fehler: + 0.49 %)	

Nach der Sublimation bei 0.01 Torr und 190° (Ölbadtemperatur) zeigt das gelbe Produkt den Schmp. 207 - 208°.

3.481 mg Subst.	12.055 mg CO_2	1.650 mg H_2O
$C_{21}H_{14}$ (266.3)	Ber. C 94.70	H 5.30
	Gef. C 94.50	H 5.31

b) Das durch Huang-Minlon-Reaktion von 0.4 g LIX erhaltene und chromatographisch gereinigte, farblose, ölige LX wird in einem 100-ccm-Spitzkolben mit Steigrohr mit 100 mg 27-proz. Pd/Kohle vermengt und nach dem Verdrängen der Luft durch vorsichtiges Einblasen von Stickstoff im Salzbad 2 Stdn. auf 300- 310° erhitzt. Nach chromatographischer Reinigung analog a) erhält man ein dunkelgelbes

---

xxx) Ausgeführt mit einem Mechrolab Dampfdruck-Osmometer Modell 301 A.

Rohprodukt vom Schmp. 197 - 203°. Es wird 2 mal aus Benzol/Äthanol (1 : 1) umkristallisiert; Ausbeute 0.161 g (44 %, bez. auf LIX) hellgelbe Stäbchen vom Schmp. 206 - 208°. Der Mischschmp. mit dem nach a) erhaltenen Kohlenwasserstoff zeigt keine Depression.

L e b e n s l a u f

Am 17. Mai 1933 wurde ich als Sohn des Buchhalters Fritz Kröger und seiner Ehefrau Lenchen, geb. Voit in Parchim/Mecklenburg geboren.
In Alfeld/Leine besuchte ich von 1939 bis 1943 die Volksschule und anschließend die Städt. Oberschule für Jungen, an der ich am 3. März 1952 die Reifeprüfung ablegte.
Im Wintersemester 1953/54 begann ich das Studium der Chemie an der Ph.-Th.-Hochschule in Bamberg und wechselte zum Wintersemester 1954/55 an die Universität Erlangen. Im November 1958 bestand ich die Diplom-Chemiker-Vorprüfung, Meine Diplom-Chemiker-Hauptprüfung legte ich im Juli 1962 ab.

Offsetdruck - Fotodruck
Josef Hogl
8520 Erlangen, Brüxerstraße 9, (Nähe Röthelheimbad,) Tel. 15336

Offsetdruck - Fotodruck

- J. Hogl, Erlangen, Brüxer Straße 9, (Nähe Röthelheimbad) Telefon 15336 -